А. А. ПОЛЯКОВ

ТЕХНОЛОГИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ РАДИО-ЭЛЕКТРОННЫХ МАТЕРИАЛОВ



А. А. ПОЛЯКОВ

ТЕХНОЛОГИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ РАДИО-ЭЛЕКТРОННЫХ МАТЕРИАЛОВ



МОСКВА
«РАДИО И СВЯЗЬ»
1989



ББК 32.843
П 54
УДК 666.65.002.2

Рецензент **В. Г. Шамардин**

Редакция литературы по конструированию и технологии РЭА

Поляков А. А.

П 54 Технология керамических радиоэлектронных материалов. — М.: Радио и связь, 1989. — 200 с.: ил.

ISBN 5-256-00322-4.

Обобщена информация о технологии производства керамических материалов. Освещены физико-химические и теоретические основы технологии процессов. Приведены инженерные решения изготовления ферритов, диэлектрической вакуумной керамики и полупроводниковых резисторов. Большое внимание уделено пооперационному контролю свойств материалов и полуфабрикатов, а также методам исследования и оптимизации технологии.

Для специалистов, занимающихся разработкой и изготовлением радиоэлектронных материалов.

П $\frac{2304020000—092}{046(01)-89}$ **49-89** **ББК 32.843**

Производственное издание

ПОЛЯКОВ АНАТОЛИЙ АНДРЕЕВИЧ

ТЕХНОЛОГИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ РАДИОЭЛЕКТРОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Заведующий редакцией **П. И. Никонов**
Редактор **Е. Н. Гарденина**
Обложка художника **Л. В. Брылева**
Художественный редактор **А. С. Широков**
Технический редактор **Г. З. Кузнецова**
Корректор **Т. В. Дземидович**

ИБ № 1564

Сдано в набор 23.11.88 Подписано в печать 07.03.89
Т-07762 Печать высокая. Формат 60X90/16. Бумага типограф. № 2.
Гарнитура литературная Усл. печ. л. 12,5 Усл. кр.-отт. 12,88
Уч.-изд. л. 14,61 Тираж 4950 экз. Изд. № 21903 Цена 80 к.

Издательство «Радио и связь». 101000 Москва, Почтамт, а/я 693
Набрано в типографии издательства «Радио и связь». 101000, Москва, Почтамт, а/я 693. Зак. 1164

Отпечатано в Московской типографии № 8 Государственного комитета СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, 101898, Москва, Центр, Хохловский пер., 7. Тип. зак. 1435.

ISBN 5-256-00322-4

ПРЕДИСЛОВИЕ

С развитием производства радиоэлектронных материалов (РЭМ) неразрывно связан научно-технический прогресс в промышленности. Значительная часть этих материалов (магнитные, диэлектрические, полупроводниковые) изготавливается из смесей оксидов и солей металлов по керамической технологии. Рост потребности в керамических РЭМ, расширение номенклатуры изделий, повышение требований к их электромагнитным параметрам, улучшение технико-экономических показателей производства обусловливают необходимость исследований и разработки новых технологических процессов.

По керамической технологии изготавливаются практически все ферриты, подавляющее большинство диэлектриков (корпуса и подложки для полупроводниковых приборов и интегральных схем, многослойные керамические платы, конденсаторы, электросопротивления), полупроводниковые резисторы и др. Независимо от химического состава, вида и назначения изделий в основе процесса изготовления керамических РЭМ лежит одна принципиальная технологическая схема и имеется множество общих закономерностей.

Актуальные вопросы технологии — изучение физико-химической сущности превращений в материалах, установление основных закономерностей формирования свойств материалов от технологических факторов и микроструктуры.

Имеется тенденция недооценивать роль начальных стадий керамической технологии и преувеличивать значение спекания. Методы получения шихт (оксидный, солевой, соосаждения и др.), степень их предварительного синтеза и измельчение в основном определяют поведение материала в процессах приготовления масс и формования полуфабрикатов, а вместе с режимами спекания играют решающую роль в формировании структуры и свойств РЭМ.

Книга состоит из двух частей. В первой рассмотрены общие основы процессов керамической технологии, во второй — изложены требования к изделиям и технологические процессы промышленного изготовления конкретных РЭМ — ферритов радиочастотного (РЧ) диапазона и с прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ), металлокерамических корпусов интегральных микросхем СВЧ диапазона и полупроводниковых терморезисторов.

Сделана попытка систематизации и обобщения информации по технологии керамических материалов, особенно на ее начальных стадиях, по отечественным и зарубежным источникам и внедрению результатов в промышленное производство за последние годы.

ВВЕДЕНИЕ

Радиоэлектроника — одна из наиболее динамично развивающихся отраслей промышленности, в которой концентрируются и находят быстрое применение результаты исследований по физике, химии, точной механике, оптике и т. д. Процессы морального устаревания материалов и элементов на их основе, динамика обновления и старения изделий иногда становится соизмеримой со сроком их службы. Это обусловливает необходимость мобильности технологических процессов производства РЭМ и оборудования.

Технология — совокупность методов обработки, изменения состояния, свойств, формы материала или полуфабриката, осуществляемых в процессе изготовления продукции с заданными эксплуатационными характеристиками. Задача технологии как науки состоит в выявлении физических, химических, механических и других закономерностей для определения и использования на практике наиболее эффективных производственных процессов. Процесс изготовления изделий состоит из последовательных взаимосвязанных операций и переходов с использованием различного оборудования, приборов и средств пооперационного контроля.

В России развитие керамического производства относится к XVIII в. и связано с именами русских ученых Ломоносова и Виноградова. В настоящее время в производстве материалов радиоэлектронной техники керамическая технология нашла широкое применение.

Образование керамического материала происходит в результате уплотнения одной или нескольких порошкообразных компонент при высокотемпературном спекании без плавления или с плавлением одной из них (с участием жидкой фазы). При этом важно, что температура спекания гораздо ниже температуры плавления материала. Вопросы технологии керамики следует рассматривать с позиций физики и химии твердого тела и физико-химической механики, что подводит к пониманию источников и сил образования композиционных составов и структур, а также влияния их на характеристики материалов.

Процесс керамической технологии можно разбить на три самостоятельных этапа: получение порошков; формование полуфабрикатов с предварительным приготовлением масс; спекание изделий.

Порошки можно получать различными методами, при этом неотъемлемыми в технологии являются операции смешения (растворения), предварительного обжига (дегидратации, терморазложения) и измельчения. Для формования заготовок из порошков

используют методы прессования, горячего литья под давлением, экструзии, получения пленок и др. Каждому методу формования предшествует определенная технология формовочных масс — суспензий, пресс-порошков, шликеров, паст. На начальных стадиях технологии широко используется метод распылительной сушки суспензий. Спекание отформованных изделий осуществляется в печах с различными газовыми атмосферами (защитными, окислительными, восстановительными, вакуумными с регулируемым парциальным давлением кислорода). Общий признак керамической технологии — введение в формовочные массы комплекса органических веществ различного функционального назначения — связок, смазок, растворителей и поверхностно-активных веществ (ПАВ) — с общим содержанием 1—40 % мас. С учетом специфики требований к изделиям технология может дополняться механической обработкой, нанесением и вжиганием других составов, пайкой, склеиванием, старением, обработкой в электромагнитных полях и т. д.

Качественные характеристики материалов и изделий, производительность и технико-экономические показатели производства целиком и полностью зависят от технологических методов, предыстории и физико-химических свойств исходных и промежуточных материалов и полуфабрикатов, используемого оборудования и аппаратуры.

В технологическом отношении особенно сложны химические системы радиокерамики, содержащие в своем составе оксиды полиморфных элементов, особенно марганца, который входит во многие материалы. Способность к полиморфным превращениям обусловливает возможность образования оксидов разной валентности. В твердые растворы, например шпинельного типа, марганец должен входить только в двухвалентном состоянии, в котором его наиболее трудно сохранить при охлаждении после спекания. При изменении валентности происходит разрушение кристаллической решетки с образованием свободных фаз и ухудшение электромагнитных параметров. Такие материалы называются структурно-чувствительными. В технологии их производства решающая роль принадлежит режимам спекания в соответствующих средах (азот, водород, вакуум) с регулируемым парциальным давлением кислорода.

В настоящее время для производства керамических РЭМ создано специальное технологическое оборудование, автоматизированные комплексы и поточные линии, позволяющие синхронизировать технологические процессы. Начальные стадии технологических процессов оснащаются современным смесительным и помольным оборудованием, сушильно-грануляционными установками (СГУ), межоперационными транспортными средствами. Разработаны помольные агрегаты с классифицированным отбором фракций порошков. Внедрение в производство керамических РЭМ метода распылительной сушки суспензий позволяет получать более совершенные материалы. Универсальной для разных произ-

водств стала замкнутая технологическая схема, реализованная из двух комплексов на основе СГУ, соединенных печью для непрерывного обжига гранулированной шихты. Каждый комплекс содержит механизированный узел приготовления суспензий с помольным агрегатом.

Наиболее узкими местами в производстве керамических РЭМ являются термические участки, так как операции спекания производятся на сложном оборудовании, длятся 24—48 ч при высоких температурах 1200 (1473) — 1800 °С (2073 К) и более. В настоящее время термическое оборудование переживает новый этап своего совершенствования. Созданы уникальные автоматизированные агрегаты для спекания керамических изделий, в том числе и с металлизацией в различных защитных и контролируемых атмосферах (азот, водород и др.) и вакууме.

Отсутствие или неполнота информации о взаимосвязях свойств промежуточных полуфабрикатов с технологическими режимами, микроструктурой и электромагнитными параметрами изделий резко снижает эффективность оборудования, вызывает неуправляемость технологии и низкую воспроизводимость свойств РЭМ. Без преувеличения можно сказать, что решение этой проблемы — главный вопрос производства.

Технологические процессы изготовления керамических РЭМ совершенно недостаточно оснащены методами и средствами межоперационного контроля. В промышленных процессах обычно контролируют лишь отдельные технологические характеристики материалов без связи с другими, которые формируются в процессе синтеза материалов. Такие важнейшие показатели порошков, как величина и форма частиц, реакционная способность, дифференциально-термические характеристики и тому подобное остаются вне поля зрения технолога и не учитываются при составлении режимов на последующих операциях. Практически нет качественного контроля отформованных и спеченных заготовок (кроме геометрических размеров и усадки).

Формирование качественных характеристик материалов и полуфабрикатов в технологии остается практически бесконтрольным. Жесткий контроль только режимов проведения операций технологического процесса является недостаточным. Как правило, о правильности технологического процесса и качестве выпускаемой продукции судят только по электромагнитным параметрам изделий, регламентированным нормативной технической документацией. Многое в обеспечении требуемых параметров изделий основывается на интуиции и опыте. Пока не определены ни трабования к промежуточным продуктам производства, ни методы их оценки; отсутствуют разработки по технологическому обеспечению заданных показателей качества материалов и полуфабрикатов. Сложность проблемы получения изделий с заданными параметрами и жесткими допусками на отклонения от номинальных значений заключается в материаловедческом подходе к технологии и каче-

ственном изменении методологии контроля технологических процессов.

Между технологическими режимами получения материалов, их характеристиками и условиями эксплуатации в РЭМ существуют очень сложные взаимосвязи. Электромагнитные параметры изделий принято рассматривать как случайные величины. Возникает проблема создания надежной аппаратуры при неточно изготовленных и нестабильных элементах.

Технология производства керамических РЭМ — это совокупность сложных многофакторных процессов и представить ее в виде готовых решений, режимов и факторов невозможно. Технология должна становиться управляемым физико-химическим процессом в результате постоянных скрупулезных и обоснованных исследований для каждого вида материалов и изделий. В технологии нет мелочей.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИЧЕСКИХ РЭМ

Глава 1. МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ПОРОШКОВ

1.1. ОКСИДНЫЙ МЕТОД

Керамические порошки получают методами: смешения оксидов (оксидный); термического разложения смеси солей (солевой); совместного осаждения карбонатов, оксалатов или гидроокисей металлов (соосаждения); сжигания распыленных растворов в высокотемпературном потоке; электролитическим, шенитным (бездиффузионным), криохимическим, плазменным и др. [1, 11, 12, 14]. Многообразие их обусловлено, с одной стороны, отсутствием единого метода, полностью отвечающего требованиям производства, а с другой, наличием широкого арсенала технологических приемов, позволяющего наиболее рационально и обоснованно выбирать оптимальную технологию.

В каждом методе исходные компоненты (оксиды, соли металлов различных кислот, комплексные соединения) подвергают соответствующей обработке. Но в любом случае конечным продуктом является оксид или смесь оксидов заданного химического состава. В радиоэлектронном производстве промышленное распространение получили три метода — оксидный, солевой и соосаждения (рис. 1.1).

Независимо от метода исходные компоненты подвергаются *химическому анализу на содержание основного вещества,* по результатам которого рассчитывается шихта. Поступающее сырье может иметь различное содержание основного вещества, а также физико-химические характеристики, не регламентированные стандартом или техническими условиями, но важные для технологии. Это может наблюдаться в пределах одной партии поставки сырья, а иногда даже в одной упаковке. Поэтому в промышленных условиях целесообразно предусмотреть операцию усреднения исходных компонентов массой от десятков килограмм до нескольких тонн.

Усреднение — это та же операция смешения, но лишь для одного компонента. Определение основного вещества и других показателей материала в этом случае проводят после усреднения с помощью химического, спектрального и других методов. Если исходное сырье химически чисто, то допускается применение *метода прокаливания пробы* 25—100 г в корундовых тиглях при 1100—1150°С (1373—1423 К). При таких температурах большинство соединений и примесей разлагаются на оксиды, и основное вещество

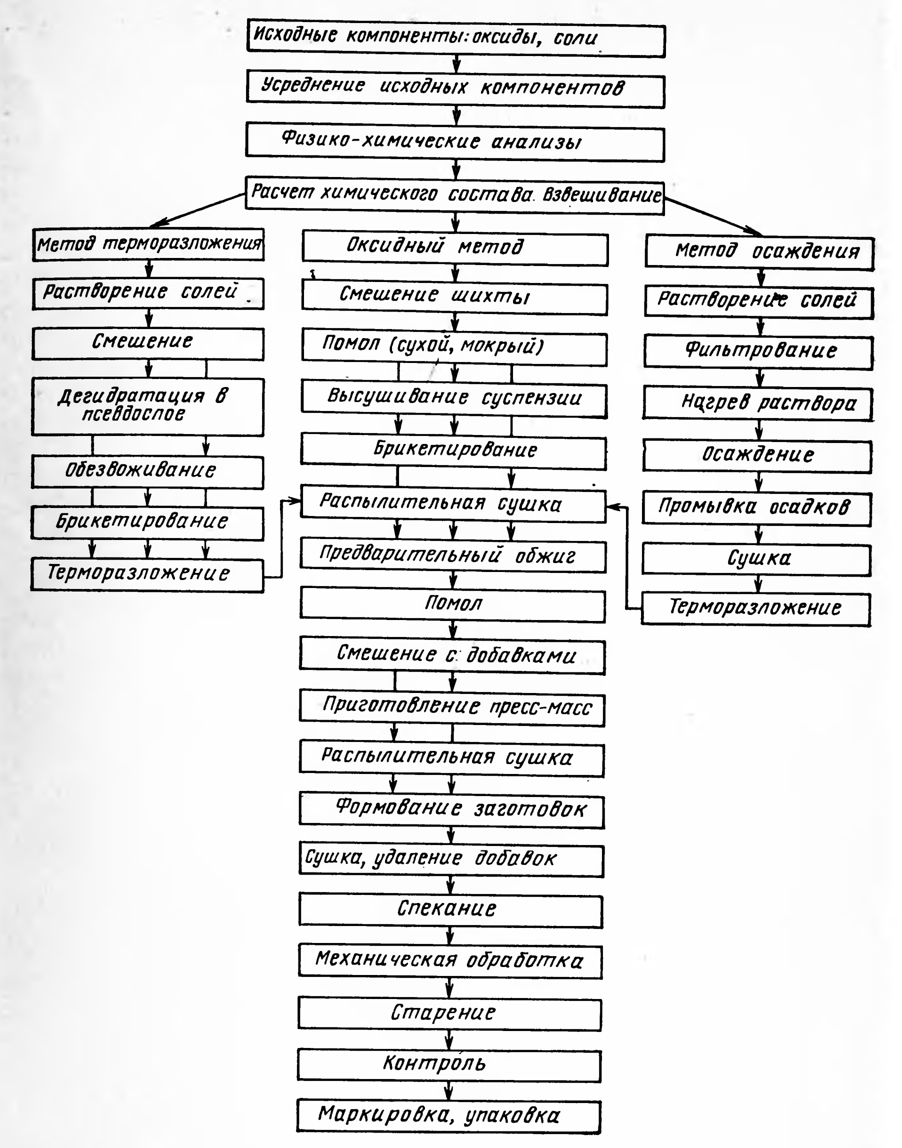


Рис. 1.1. Схема технологических процессов производства керамических РЭМ

можно определить обычным аналитическим взвешиванием. В основном веществе необходимо учитывать влажность материала.

По результатам расчета шихты производят взвешивание исходных компонентов с точностью не хуже ±0,1 %. Для повышения управляемости технологического процесса и воспроизводимости электромагнитных параметров изделий актуальной является оценка химической активности (реакционной способности) исходных,

а в дальнейшем и промежуточных материалов. Эта оценка — одна из решающих факторов в процессе синтеза материалов, определяет выбор технологических режимов. Стандарт на контроль активности отсутствует [1, 11]. Косвенно об активности материалов можно судить: по удельной поверхности; размеру и форме частиц; усадке при обжиге; скорости растворения в кислотах; кривым дифференциально-термического анализа; рентгенограммам и др. Для полиморфных материалов характерно разное кристаллографическое строение, поэтому активность различная. Например, $\gamma = Fe_2O_3$ имеет реакционную способность выше, чем $\alpha = Fe_2O_3$, так как первая модификация имеет больше дефектов.

В качестве исходных компонентов при оксидном методе используют оксиды различных квалификаций — ч, чда, хч и др. (чистый, чистый для анализа, химически чистый). Для производства ферритов промышленность выпускает специальные квалификации оксидов и солей.

Оксид марганца входит в состав многих ферритов, диэлектриков и полупроводников. Такая популярность этого вещества объясняется его хорошей шпинелеобразующей способностью (шпинель — кристаллическое соединение с гранецентрированной кубической решеткой). Однако у марганца очень ярко выражено явление полиморфизма, связанное с перестройкой кристаллических симметрий при нагревании. Из-за переменной валентности он может образовывать оксиды MnO, Mn_3O_4, Mn_2O_3, MnO_2. В состав шпинели марганец входит только в двухвалентном состоянии. В обычных условиях MnO весьма неустойчив, в чистом виде практически существовать не может и в промышленных масштабах не выпускается. Поэтому в качестве исходного компонента используют соли марганца: чаще карбонаты; реже — гидраты и нитриды, например в полупроводниках. При последующей термообработке получается (в шихте) необходимый оксид $MnCO_3 \rightarrow MnO + CO_2$. Аналогично поступают для Ba-, Na-, Li-содержащих композиций. Иногда целесообразно получать нужную соль или оксид непосредственно на предприятии химическим путем, так как свежеосажденные материалы обладают более высокой активностью и более чистые. С точки зрения качества и воспроизводимости свойств ферритов иногда оправданным является получение в общей технологической цепочке оксида железа, являющегося основным компонентом (до 95 %) в составе.

Исходные компоненты в расчетных количествах смешивают, обжигают, измельчают и приготавливают массу для последующего формования изделий (рис. 1.1). В зависимости от вида последнего это может быть: пресс-порошок для прессования; шликер для литья, паста для экструзии. Большинство керамических порошков — это хрупкие, твердые и абразивные материалы, лишенные природной пластичности. Для улучшения их формуемости, придания полуфабрикатам необходимой механической прочности, иногда в сочетании с эластичностью, в порошки вводят комплекс *технологических добавок:* связок, пластификаторов, смазок, раствори-

телей, ПАВ различного функционального назначения. Количество добавок может быть 1—40 % мас. При последующей термической обработке они удаляются.

Главное назначение *подготовительных операций* в технологии — достижение максимальной гомогенности шихт исходных компонентов и придание им технологичности. Поэтому операции помола проводят дважды в сухом состоянии или в виде суспензии. В последнем случае воду удаляют в распылительных сушильно-грануляционных установках (СГУ), где одновременно материал гранулируется и приобретает хорошую сыпучесть [10]. *Гранулирование* шихты после первого помола позволяет применить для ее предварительного обжига современные вращающиеся печи, а также печи с псевдоожиженным (виброкипящим) слоем, в которых материал находится постоянно в динамическом состоянии, что значительно интенсифицирует процесс предварительного синтеза материала и улучшает качество смеси. После второго помола сушку материалов в СГУ совмещают с получением пластифицированных пресс-порошков.

По другому варианту технологии гранулированную шихту перед обжигом брикетируют, но в этом случае вводят дополнительную операцию дробления обожженных брикетов перед вторым помолом. На рис. 1.1 показаны и другие варианты технологии.

Наиболее ответственным этапом технологии получения керамики является *спекание изделий,* при котором окончательно формируется необходимая кристаллическая структура, обеспечивающая заданные электромагнитные параметры изделий. Для регулирования окислительно-восстановительных процессов, полиморфных превращений и недопущения распада синтезированных твердых растворов в печах создают равновесные атмосферы с регулируемым парциальным давлением кислорода в вакууме или атмосфере защитных газов. Роль подготовительных операций обработки шихты при этом очень велика. Синтез материала сопровождается трудно регулируемой усадкой, что усложняет получение заданных допусков на геометрические размеры и требует механической обработки изделий: шлифования, полировки, притирки. Изделия контролируют на соответствие требованиям технических условий, стандартов и обычно маркируют и упаковывают в специальную тару.

Оксидный метод занимает доминирующее положение в керамическом производстве, основные достоинства которого заключаются: в простоте технологического процесса; достаточной точности сохранения заданного химического состава сложных синтезируемых композиций; отсутствии отходов и вредных примесей; невысокой стоимости сырья. Известно, что склонность материалов к образованию термических трещин (основной вид брака в керамике) уменьшается с увеличением степени окисления порошков [11]. Оксидная технология обеспечивает высокое содержание кислорода в шихте и позволяет уменьшить брак в производстве.

К недостаткам метода следует отнести нестабильную и подчас невысокую реакционную способность оксидов, что объясняется довольно высоким совершенством и стабильностью кристаллической структуры. Для достижения однородности химического состава шихт требуется длительное и тщательное перемешивание, помол, а это приводит к загрязнению материала из-за намола вещества от мелющих шаров и корпусов оборудования. Например, в производстве ферритов и полупроводниковых терморезисторов из-за намола железа, окисляющегося при последующей термообработке, химический состав может измениться до 1 % по Fe_2O_3. В технологии высокопрецизионных радиокомпонентов это недопустимо. При использовании в технологии оксидов очень трудно учесть примеси, физико-химическое состояние частиц порошков, что в ряде случаев отрицательно сказывается на электромагнитных параметрах и особенно их воспроизводимости. Большие резервы для улучшения технологичности оксидных материалов и повышения их характеристик кроются в тщательном соблюдении технологических регламентов и постоянном совершенствовании процесса.

Модернизация оксидной технологии ферритов [44] заключается в совмещении операций смешения, предварительного обжига и помола в вибромельнице, нагретой до 400—500°С (673—723 К). Сложности и трудности здесь очевидны, но при такой обработке достигается высокая *степень ферритизации* за короткое время при температуре на 200—250 °С (К) меньше, чем при обычной технологии, за счет локального повышения температуры (до 1000 °С) (1273 К) на контактных участках при соударениях вибрирующих шаров. Некоторое снижение активности полученной массы обуславливает необходимость повышения температуры окончательного спекания изделий на 20—30 °С (К).

Обеспечение заданного химического состава материала — непременное условие в технологии и закладывается оно при *расчете шихты*. Ошибки здесь недопустимы. Состав материала, как правило, строго регламентируется. Химический состав материала может быть выражен: в молярных долях; процентах; массовых процентах. Для практических целей удобно последнее. Если состав задан в молярных долях, то *переход к массовому составу* производится по формуле $C_i = 100 M_i m_i / D$, где C — заданное содержание данного оксида, например, в готовом феррите, % мас.; M_i — относительная молекулярная масса данного оксида; m_i — молекулярная доля оксида в феррите; $D = \sum_{i=1}^{n} M_i m_i$ — относительная молекулярная масса смеси оксидов (шихты).

По известному массовому составу феррита производят расчет количеств исходных компонентов с учетом содержания основного вещества (оксида) по формуле $P_i = P_ш C_i M_k n / M_i C_{осн}$, где P_i — масса исходного компонента i; $P_ш$ — общая масса ферритовой шихты; M_k — относительная молекулярная масса вещества, взя-

того за исходный компонент; n — число молекул исходного вещества, необходимого для образования одной молекулы оксида (по уравнению химической реакции); $C_{осн}$ — содержание основного вещества в исходном компоненте (без примесей).

При использовании в качестве исходного компонента чистого оксида формула упрощается и принимает вид $P_i = P_ш C_i / C_{осн}$. Общая масса шихты, состоящей из n компонентов, определяется по формуле $P = \sum_{i=1}^{n} P_i$.

1.2. МЕТОДЫ ТЕРМОРАЗЛОЖЕНИЯ И СООСАЖДЕНИЯ

Метод термического разложения сернокислых солей. В отличие от оксидного в качестве исходных компонентов применяют водорастворимые соли серной, азотной, соляной и других кислот, однако первые получили наибольшее промышленное применение. Сернокислые соли содержат прочно связанную кристаллизационную воду, поэтому для производства исходные компоненты берутся в виде кристаллогидратов металлов $MeSO_4 \cdot nH_2O$.

Сущность солевой технологии — в *дегидратации (удалении кристаллизационной воды)* солей и последующем их термическом разложении до оксидов. Остальные операции, вплоть до получения готовых изделий, аналогичны оксидному методу. Технологический процесс дегидратации может быть в двух исполнениях (рис. 1.1).

В первом варианте сернокислые соли расплавляют в собственной (кристаллизационной) воде при нагревании и затем ее выпаривают. Для технологичности в соли добавляют свободную воду в соотношении с массой соли 1 : 5. При повышении температуры в смеси протекают химические превращения (рис. 1.2). При $T=$

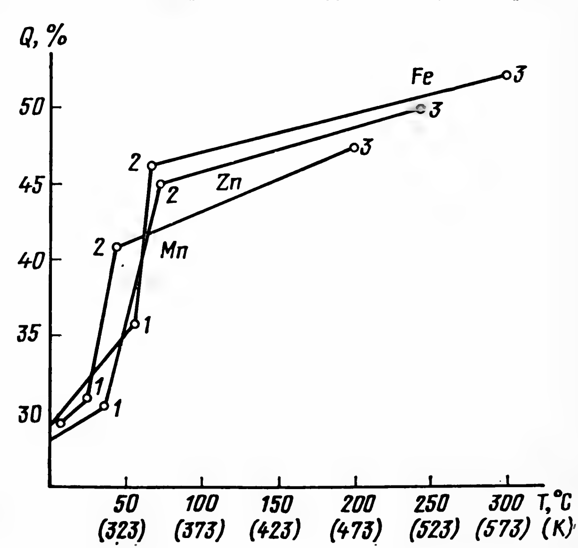


Рис. 1.2. Кинетика дегидратации сернокислых солей при нагревании (*1*, *2*, *3* — точки изменения содержания воды в соли)

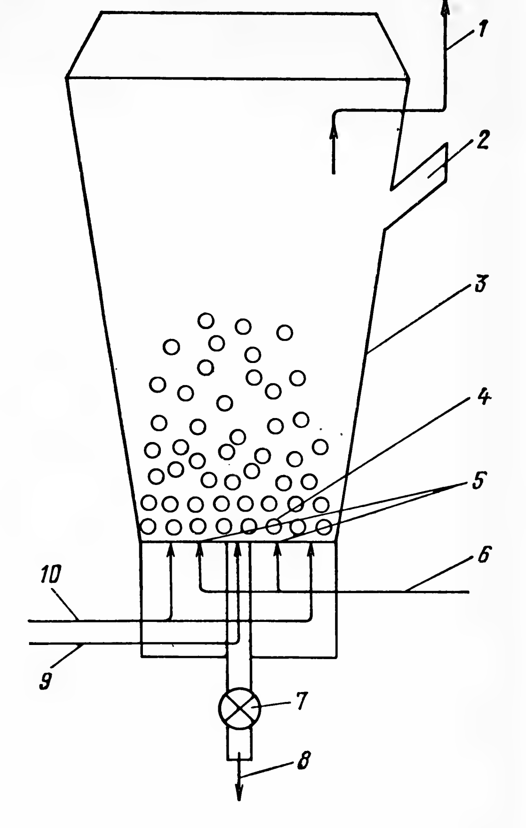
$=50$—70°C (323—343 K) начинается *расплавление*, при $T=100$—120°C (273—293 K) смесь кипит и при $T \leqslant 300$°C (573 K) вода (свободная и кристаллизационная) удаляется. Каждая соль имеет свои характерные температуры. На рисунке точкам *1* соответствуют начальные содержания воды в солях: $MnSO_4 \cdot 5H_2O$; $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. При температурах в точках *2* часть молекул воды удаляется из солей и остается соответственно: $4H_2O$; $6H_2O$; $4H_2O$. При дальнейшем нагревании (точки *3*) соли становятся одноводными ($MeSO_4 \cdot H_2O$, Me — металл) и процесс прекращается. Оставшаяся одна молекула воды будет удалена при последующем термическом разложении шихты. Температуры дегидратации до одноводного состояния у каждой соли разные: 200°C (473 K) — для Mn; 250°C (523 K) — Zn; 300°C (573 K) — Fe. Дегидратация обычно производится в шахтных или камерных печах в металлических некорродируемых емкостях. Полученную отвердевшую массу в виде рыхлых конгломератов подвергают дроблению, затем термическому разложению до оксидов при $T=950$—1100°C (1323—1373 K) в течение 4—5 ч в шахтных или туннельных печах. В наиболее ответственных случаях проводят повторный обжиг с брикетированием.

Уравнение полного химического превращения при термической обработке сернокислых солей (с учетом дегидратации) имеет вид $MeSO_4 \cdot nH_2O \rightarrow MeSO_4 \cdot H_2O \rightarrow MeO + SO_2 + SO_3$. Первый вариант дегидратации солей утрачивает свое значение в крупнотоннажном производстве из-за несовершенства технологии и применяемого оборудования, но он был единственным до 70-х годов. Однако в отдельных производствах и лабораторных исследованиях он до сих пор незаменим.

Второй вариант позволяет практически полностью автоматизировать процесс и активно управлять им. Это достигнуто за счет применения аппаратов *псевдокипящего (псевдоожиженного) слоя*. Процесс при этом принципиально не изменяется, но исходные соли полностью растворяют в воде и приготавливают смесь растворов, которая по оксидам соответствует химическому составу синтезируемого материала. Для повышения растворимости солей и концентрации растворов, а это связано с увеличением производительности оборудования, их дополнительно подкисляют и подогревают. Полученные растворы контролируют, при необходимости корректируют химический состав, фильтруют и с помощью насосов по трубопроводам направляют в горячую камеру.

Устройство и принцип действия установки (рис. 1.3): в камеру *3* по трубопроводу *6* под давлением подается раствор и с помощью форсунок *5* распыляется. Газовые горелки *10* подают в камеру теплоноситель с $T \approx 700$°C (973 K), который создает в области распыления $T=110$—130°C (383—403 K). Капли раствора быстро высыхают и превращаются в твердые частицы с развитой поверхностью. На дно камеры в начале работы через специальный люк *2* загружается постель *4* из частиц материала такого же состава, как и раствор. С противоположной стороны дна (снизу) под пос-

Рис. 1.3. Схема установки с псевдоожиженным слоем для дегидратации солей



тель подается поддавливающий воздух по системе каналов *9*. Создавая избыточное давление, воздух поднимает и барботирует частицы постели, создавая псевдокипящий слой. Частички материала, образующиеся из распыленного состава, постепенно налипают на частицы постели, увеличивая их размеры и массу. Достигая критических значений, эти гранулы своей массой превосходят давление поддавливающего воздуха и высыпаются из камеры через специальный затвор *7* в виде готового продукта — *обезвоженного гранулята 8*. В слое образуются новые центры будущих гранул. Зародышевые частицы находятся в постоянном сложном движении в камере и, обволакиваясь прилипающими частицами, приобретают правильную шаровую форму ∅7—8 мм. Отходящие продукты: пар, газ, пыль — удаляются из камеры и после очистки *1* и выбрасываются в атмосферу.

Обезвоженный гранулят подвергают термическому разложению. Хорошая сыпучесть позволяет обжигать материал во вращающихся печах. Применяют также и другое оборудование, например толкательные, вагонеточные печи и тому подобное, но в этом случае необходимы жаропрочные тигли. При терморазложении из материала должны быть удалены сернистые газы, что контролируется по содержанию остатка иона SO_4^{2-}, количество которого не должно превышать 0,15—0,2 %. При дальнейшей обработке порошков этот остаток может вступить во взаимодействие с технологическими добавками.

Полученные по солевому методу порошки обладают целым рядом преимуществ по сравнению с оксидными композициями, которые обеспечивают более высокий уровень электромагнитных параметров изделий: высокая гомогенность смеси на молекулярном уровне (достигается смешением исходных компонентов в виде истинных водных растворов); высокая химическая активность, что

интенсифицирует реакции образования твердых растворов при синтезе материалов на предварительном и окончательном обжиге; сокращается длительность процессов смешения и помола из-за высокой однородности шихты, что уменьшает степень засорения химического состава материала.

Вместе с тем солевому методу присущи и серьезные недостатки. Исходные компоненты берут в виде кристаллогидратов, в которых содержание оксидов составляет примерно одну треть. Выход оксидов из гранулята — 45 %. Следовательно, большая часть сырья в виде воды и образующихся газов перерабатывается непроизводительно. Сернистые газы загрязняют воздушный и водный бассейны вредными отходами производства, сильно сокращают стойкость технологического оборудования и оснастки, требуя применения дорогостоящих нержавеющих и кислотоупорных сталей и сплавов. Нежелательными являются кислотные остатки, так как при взаимодействии их с поливиниловым спиртом (ПВС) ухудшаются его связующие способности, что осложняет прессование изделий, а также и реологические свойства литейных шпикеров. Солевые порошки могут иметь неравномерность химического состава по объему вследствие различной растворимости некоторых компонентов в смеси.

Расчет шихты по солевой технологии отличается некоторой специфичностью. Кроме определения необходимых количеств солей требуется еще рассчитать потребные объемы воды для растворения, при этом концентрация растворов должна быть максимальной: $V_i = P_i b_i 10/d_i$, где V_i — объем потребной воды для данной соли; P_i — масса соли в шихте; b_i — содержание основного вещества в соли; d_i — концентрация раствора в расчете на основное вещество; 10 — коэффициент перевода массы воды в литры (из-за разных размерностей в формуле).

Метод совместного осаждения солей в своей начальной стадии принципиально не отличается и повторяет солевой метод. Процесс дополняется операциями, связанными с *осаждением и выделением осадков,* являющихся продуктами химического взаимодействия растворов солей или оснований [12, 14]. Исходными компонентами могут быть те же вещества, что и при солевом методе; азотно-, серно- и соляно-кислые водорастворимые соли металлов. В их растворы вводят осаждающие вещества: $(NH_4)_2CO_3$ — углекислый аммоний (карбонат); $(NH_4)_2C_2H_4$ — щавелевокислый аммоний (оксалат); NaOH — щелочь (гидроокись). По названию осаждающих веществ получили названия и осажденные материалы: карбонаты, оксалаты и гидроокиси металлов.

Исходные соли и осаждающие вещества растворяют в дистиллированной воде, фильтруют от механических примесей, сливают вместе в определенном соотношении, непрерывно перемешивая. Для ускорения осаждения растворы подогревают. При осаждении идут реакции (на примере марганцевых соединений):

$$Mn(NO_3)_2 + (NH_4)_2CO_3 = MnCO_3 + 2NH_4NO_3;$$

$$Mn(NO_3)_2 + (NH_4)_2C_2H_4 = MnC_2H_4 + 2NH_4NO_3;$$
$$Mn(NO_3)_2 + 2NaOH = Mn(OH)_2 + 2NaNO_3.$$

Осадки отфильтровывают или отстаивают с декантированием, несколько раз промывают водой или слабым раствором осаждающего вещества для удаления растворимых примесей. После сушки при $T=120\,°C$ (393 K), помола и прокалки при $T=300—800\,°C$ (573—1073 K) соли разлагаются и переходят в оксиды.

Метод соосаждения может применяться в различных вариантах: совместное осаждение всех компонентов; индивидуальное осаждение с последующим смешиванием осажденных компонентов; осаждение одной или нескольких составляющих с последующим смешением их с оксидами.

Преимущества соосажденных порошков схожи с солевыми. Этим методом получают мелкодисперсные, активные продукты. Так порошки Fe_2O_3 и NiO получают с размерами частиц около 0,01 мкм, ZnO — 0,1 мкм.

Недостатки метода: большое количество промывочных жидкостей; возможность загрязнения осадков адсорбировавшимися щелочными остатками; и неприменимость при разной растворимости компонентов, так как возможно непропорциональное осаждение солей. Кроме того, могут быть потери неопределенного количества материала с щелочным раствором и промывочными водами.

Метод совместного осаждения солей применяется в производстве радиоэлектронных материалов (РЭМ). В технологии полупроводниковых резисторов этот метод используется в основном производстве.

1.3. СЖИГАНИЕ РАСТВОРОВ

Анализ существующих методов получения порошков РЭМ показывает, что технологические процессы включают в себя большое количество операций и переходов, что приводит к значительной трудоемкости и большому числу нерегулируемых факторов в технологии, затрудняя воспроизводимость характеристик материалов. Для получения ферритовых порошков по оксидной технологии тре-

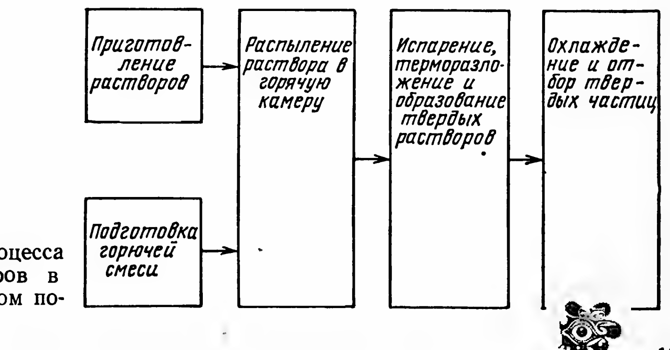


Рис. 1.4. Схема процесса сжигания растворов в высокотемпературном потоке

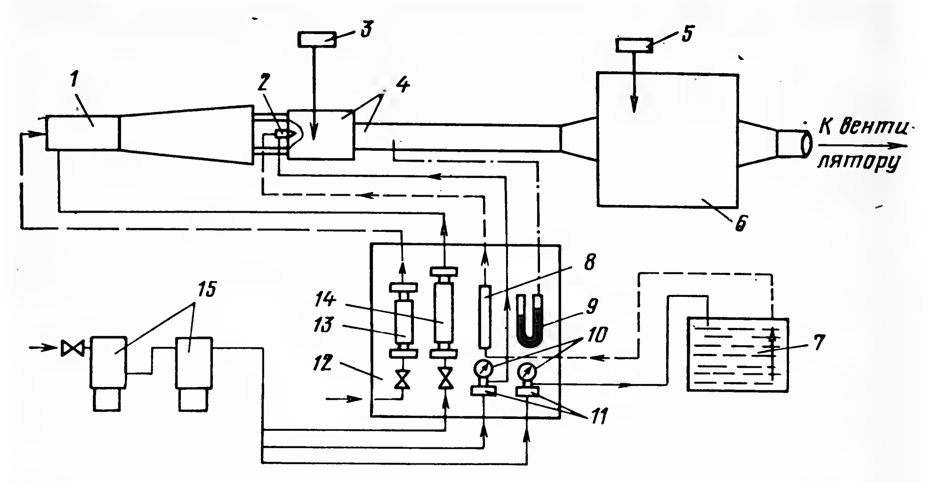


Рис. 1.5. Схема установки получения порошков методом сжигания растворов

буется пять операций: смешивание, мокрый помол, сушка, предварительный обжиг и второй помол. В особо ответственных случаях (материалы для СВЧ техники, магнитной видео- и звукозаписи и т. п.) в технологию включается дополнительно брикетирование, повторный обжиг, два, три измельчения в разных средах, и число операций и переходов возрастает до 13 с общей продолжительностью до 60 ч.

Внимание технологов все больше привлекают *прямые методы получения синтезированных композиций из исходных материалов.* К ним относится метод сжигания растворов азотнокислых солей в высокотемпературном газовом потоке (рис. 1.4). Приготовленная смесь растворов впрыскивается в горячую камеру, в которой происходит синтез материала непосредственно из капель раствора; полученный продукт собирают в специальный сборник. Впервые об этом методе сообщалось в 1956 г.; в 60—70 гг. метод воспроизведен и опробован МВТУ им. Н. Э. Баумана совместно с промышленными предприятиями. Схема установки для реализации такого процесса (рис. 1.5) состоит из пяти основных частей: смесителя газовоздушной смеси *1*, узла подачи и распыления раствора *2*, камеры сжигания *4*, бака-улавливателя *6* и пульта управления *12*.

Смеситель газововоздушной смеси *1* служит для приготовления горячей смеси природного газа и воздуха. Контроль и регулирование их количеств осуществляется расходными ротаметрами *13* и *14* соответственно РС-5 и РС-7. Подаваемый для смеси сжатый воздух проходит предварительную очистку от воды, масла и механических включений в специальной фильтровальной установке *15*. Варьированием соотношения газа и воздуха обеспечивается необходимый коэффициент избытка окислителя (КИ), характеризующий окислительно-восстановительную среду в камере сжигания, необходимую для синтеза получаемого материала. Узел подачи и распыления раствора включает в себя расходную емкость *7*, трубопроводы и форсунку *2*. В расходной емкости создается небольшое избыточное давление сжатого воздуха (≈20 кПа), обеспечивающего подачу раствора на форсунку через расходный ротаметр РС-3 (*8*). Расход сжатого воздуха на пневматическую форсунку контролируется и регу-

лируется редуктором с манометром *11, 10*. Аналогично это сделано и для воздуха, подаваемого в расходную емкость. Форсунка обеспечивает необходимую дисперсность капель и расход раствора, определяющих условия термического разложения солей в камере сжигания.

Камера сжигания *4* — проточный реактор вытеснения непрерывного действия — служит для воспламенения углеводородовоздушной смеси, распыления раствора, его испарения, дегидратации, термического разложения и предварительной ферритизации синтезируемого материала при температурах 800—1000 °C (1073—1273 K). Весь процесс длится несколько секунд. Конструктивно камера выполнена в виде трубы, состоящей из двух частей: из керамики (собственно камера сжигания) и нержавеющей стали (для отвода и охлаждения частиц). Температура и степень разрежения в камере регулируются соответственно потенциометром *3* группы ПП и U-образным манометром *9*. Бак-улавливатель служит для сбора твердых частиц и выполнен из магнитной стали, а днище — из нержавеющей немагнитной стали, под которым расположены магниты для улавливания порошка. Температура в баке контролируется прибором *5*. Вентиляция обеспечивает необходимое разрежение в системе и удаление отходящих паров и газов в атмосферу.

Синтезированные композиции получают прямым методом непосредственно из раствора: в одной установке происходят процессы смещения, распыления, дегидратации, термического разложения и измельчения. В определенных условиях конструкция установки может быть значительно упрощена, если в качестве растворителя и топлива использовать горючую жидкость, например этиловый спирт. Такой вариант конструкции был испытан и показал свою работоспособность. Возможно также применение специальной муфельной печи с электрическим нагревом.

Степень дисперсности капель определяет дисперсность получаемого порошка, т. е. распылитель осуществляет как бы помол образующихся из капель твердых частиц.

Исходными материалами могут быть в принципе любые растворимые соли, но предпочтение следует отдать азотно-кислым, так как они имеют низкую температуру начала термического разложения, равную 400—600 °C (673—873 K).

Типичными технологическими режимами в работе установки являются: температура в камере, расход раствора через форсунку и КИ кислорода, который характеризует окислительно-восстановительную способность среды в камере сжигания, необходимую для синтеза заданного твердого раствора из оксидов. $КИ = Q_в d_в M_г / k Q_г d_г M_в$, где $Q_в$ и $Q_г$ — объемные количества соответственно воздуха и газа, определяемые по ротаметрам; $d_в$ и $d_г$ — их плотности; $M_в$ и $M_г$ — относительные молекулярные массы; k — стехиометрический коэффициент, зависит от химического состава горючей смеси и определяемый по специальным номограммам для конкретной установки. При $КИ < 1$ — атмосфера восстановительная, $КИ > 1$ — окислительная.

Основное достоинство метода заключается в простоте и надежности аппаратурного оформления; резком сокращении длительности технологического процесса и числа оборудования; автоматизации работы установок с возможностью активного регулирования качественных показателей получаемых продуктов. Для ферритов, например, была получена простая математическая модель процесса приготовления порошка, описываемая уравнением регрессии, $S_{уд} = 4{,}07 +$

$+0,225\ T+(0,225+0,7\ T)$ КИ, где $S_{уд}$ — удельная поверхность порошков; T — температура процесса.

Подобно можно описать зависимости степени предварительной ферритизации, удельной свободной поверхностной энергии порошков, плотности спеченных изделий и др.

Метод сжигания растворов позволяет получать мелкодисперсные порошки 0,1—1 мкм с широким регулированием размеров и формы частиц. Характерно, что частицы имеют сильно развитую поверхность с большим количеством дефектов структуры, а это придает им высокую активность при спекании. Однако порошки имеют малую насыпную массу, плохо смачиваются ПВС, при прессовании образуются трещины и расслаиваются заготовки, во время спекания они более склонны к аномальному росту зерен при рекристаллизации. Дополнительная *дезагрегация порошков* и получение *пластифицированных пресс-порошков методом распылительной сушки* в значительной степени нивелируют указанные недостатки. Наибольшую эффективность эти порошки дают при горячем прессовании. В настоящее время не решен вопрос нейтрализации и утилизации отходящих окислов азота в методе сжигания растворов азотнокислых солей. Это сдерживает промышленное использование метода.

Плазмохимический метод в определенной степени аналогичен предыдущему, но шихта нагревается до более высоких температур. При изменении скорости плазменной струи изменяются *морфологические характеристики шихты,* обеспечивая эффект, в определенном смысле аналогичный размолу в струйной мельнице. При **криохимическом методе** распыление растворов солей производится в жидкий, несмешивающийся с растворителем *хладоагент* с получением сферических гранул. Затем растворитель из продукта удаляют с помощью сублимации (возгонки) льда при низких температурах, не превышающих температуру плавления криогранул. **Шенитный метод** является бездиффузионным, при котором твердые растворы оксидов образуются из смеси солей типа шенитов $MeSO_4(NH_4)_2SO_4\cdot 6H_2O$ непосредственно при термическом разложении. Можно получать высокую однородность смеси при относительно низких температурах.

Эти методы получения порошков РЭМ имеют свои преимущества и недостатки, но при соответствующей доработке могут оказаться полезными [11].

1.4. РАСПЫЛИТЕЛЬНАЯ СУШКА СУСПЕНЗИЙ

Распылительная сушка — процесс дробления суспензии на капли с последующим их быстрым высыханием и образованием гранул шаровой формы с гладкой поверхностью. При этом в одной установке осуществляется несколько технологических операций: распыление и сушка суспензий, образование и сепарация высушенных гранул. Весь цикл длится доли минуты, а получаемые продукты имеют температуру не выше 55—70 °С (328—343 К). В СССР первые опыты по применению распылительной сушки проведены в 1954, 1955 гг. [15].

Распыление — это дробление и распределение суспензии в некотором объеме в виде мелких капель, что позволяет получить развитую поверхность распыленного вещества. В результате механического воздействия на суспензию образуются движущиеся тонкие нити или пленки, распадающиеся на отдельные капли. Это

происходит за счет кинетической энергии, передаваемой в зависимости от вида распылителя давлением насоса, сжатого воздуха.

Сущность *сушки материалов в распыленном состоянии* в том, что диспергированная в виде капель масса при своем движении в замкнутом нагретом объеме обезвоживается вследствие разности парциальных давлений паров жидкости на поверхности капель и в окружающей среде, обусловленных температурными воздействиями. Процесс удаления влаги и эффективность тепломассообмена в материале определяется уравнением $m=B(P_п-P_с)$, где m — плотность потока влаги; B — коэффициент испарения; $P_п$, $P_с$ — соответственно парциальные давления пара у поверхности материала и в окружающей среде под действием температуры.

По современным представлениям распылительная сушка — комплексный процесс, состоящий из переноса тепла и влаги внутри материала, а также обмена энергией и массой между высушиваемым материалом и высушивающей средой. Благодаря большой удельной поверхности диспергированной массы происходит равномерное испарение влаги с поверхности всех капель. Выделение пара из частиц вызывает сильное торможение и снижение скорости полета этих частиц. Хотя начальная температура теплоносителя составляет 350 — 400 °С (623—673 К), частицы этой температуры не достигнут, так как, перемещаясь с нагретым воздухом, они одновременно охлаждаются в результате испарения влаги. Шаровая форма гранул сохраняется благодаря поверхностной пленке, поверхностное натяжение которой стягивает глубинные молекулы капель суспензии. Этим методом можно получать гранулы с размерами от нескольких микрометров до 400—500 и более.

Принцип работы такой установки виден из рис. 1.6. Насосом *11* суспензия по трубопроводу *12* подается на форсунку *13* и распыливается в камере *5*. Теплоноситель поступает в камеру по

Рис. 1.6. Схема распылительной сушилки для суспензии

воздуховоду *15* от нагревательного устройства *14* (газового или электрического) через закручивающую улитку *1* и затягивается в сушильную камеру вентилятором *6*. Высохшие гранулы ссыпаются по конической части камеры и через шлюзовой затвор *10* выгружаются в специальные сборники. Отработанные газы, пары влаги и мелкие фракции гранул через выпускную трубу *9* поступают в циклон *8*, где происходит отделение последних. Очищенные газы вентилятором через трубопроводы *7* и *4* выбрасываются в атмосферу. Для более тщательной очистки отработанные газы пропускаются через мокрые скрубберы или тканевые фильтры *3*. Важная роль в этой системе отводится вентилятору *6*, который затягивает в камеру теплоноситель, обеспечивает сепарацию высушенных продуктов в нижней части камеры, отделяет мелкие фракции в циклоне и удаляет отработанный теплоноситель из сушильной камеры. Поскольку воздух не нагнетается, а всасывается, то в камере создается разрежение, степень которого контролируется и является одним из параметров технологического процесса.

Распылительная сушка осуществляется в СГУ, которые могут работать по принципу прямотока, когда теплоноситель и распыливаемая суспензия подаются в одном направлении, обычно сверху (см. штриховые линии на рис. 1.6); и противотока, когда теплоноситель подается сверху, а суспензия — снизу. Распыление может производиться механическими, пневматическими, дисковыми (турбинными), ультразвуковыми и другими устройствами. От вида СГУ и распылителя в значительной степени зависят технологические режимы процесса и качественные показатели гранулированных продуктов.

Для процесса распылительной сушки суспензий свойственно явление *термического удара*, обусловленного температурным градиентом в объемах отдельных гранул. На гранулах образуется упрочненная коркообразная оболочка, затрудняющая выход влаги. Это приводит к неравномерному распределению остаточной влажности в грануле — от сухой поверхности до пастообразного состояния в центре. При получении этим методом пластифицированных пресс-порошков в условиях значительного проявления термического удара ухудшается технологичность материала при прессовании изделий: уменьшение механической прочности прессовок; налипание массы порошка на прессующие пуансоны и т. п. Явление термического удара не следует рассматривать обособленно от схемы распыления и подачи теплоносителя в СГУ, так как кинетика сушки от этого меняется. Когда применяются прямоточные установки, термический удар меньше, чем в противоточных. Хотя это явление присуще самому методу распылительной сушки, тем не менее, снижение степени его влияния и улучшение качества высушенных продуктов возможны и являются актуальными вопросами технологии. Существует несколько путей борьбы с этим явлением: увеличение дисперсности распыла; снижение температуры сушки и разности температур на входе и выходе уста-

новки. Наиболее эффективно применение специальных добавок ПАВ.

К достоинствам метода распылительной сушки относятся: быстрота процесса обезвоживания (5—30 с) и образование гранул сферической формы; высокое качество продукции, сравнимое с сушкой в вакууме; возможность регулирования характеристик гранулированных материалов за счет технологических режимов, состава суспензии и введения комплекса ПАВ различного функционального назначения; высокая сыпучесть и стабильность свойств гранулированных порошков; большая производительность при малой трудоемкости, автоматизация процесса; в случае получения гранулированных пластифицированных пресс-порошков у них значительно повышается технологичность. К недостаткам метода относятся: образование коркообразных оболочек на гранулах, кратеров и пустот в них, что ухудшает процесс прессования изделий; налипание порошков на внутренние поверхности СГУ; трудность сохранения заданного химического состава материалов, содержащих летучие компоненты; повышенные расходы энергоносителей — электричества, газа, сжатого воздуха и воды.

Дисперсность капель при распылении суспензии определяет *гранулометрический состав* высушенных продуктов, а форма факела — степень налипания суспензии в сушильной камере. Температурные режимы должны обеспечивать образование гранул с заданной остаточной влажностью. Разность температур входа и выхода используется для подсчета количества испаренной влаги и производительности процесса. Разрежение в камере определяет степень турбулентности и скорость тепловых потоков воздуха, которые, в свою очередь, обусловливают время пребывания гранул в камере сушки.

Использование распылительной сушки при гранулировании дисперсных материалов требует:

выбора типа СГУ и средств распыления суспензии, обеспечивающих необходимую производительность при заданной гранулометрии продукта и стабильность технологического процесса, не допускающего налипания невысохшей суспензии на внутренние поверхности сушильной камеры;

определения состава суспензии с добавками органических веществ, от которых зависят реологические и технологические свойства суспензии и характеристики высушенных продуктов;

подбора технологических режимов приготовления и распылительной сушки суспензий, определяющих свойства и технологичность высушенных материалов;

корректировку технологических режимов на последующих операциях предварительного обжига, прессования и спекания изделий.

Главное при разработке технологии распылительной сушки для конкретных материалов состоит в правильном выборе типа и размеров камеры СГУ, в противном случае будет иметь место налипание материала внутри сушильной камеры и в большой мере проявится отрицательное явление термического удара при обра-

зовании гранул, возникнут серьезные трудности при внедрении новой технологии в производство.

В СССР на распылительные сушилки имеется стандарт (ГОСТ 18906—80), который нормализует все СГУ и определяет методику выбора и расчета сушильных камер. Однако действие этого стандарта не распространяется на СГУ специального назначения (это в ГОСТ оговорено), к которым следует отнести и оборудование, необходимое в производстве РЭМ.

Согласно нормализованной методике для СГУ установлен удельный влагосъем в камерах 10 кг/м^3 ч. В условиях специфичности требований к РЭМ этот показатель нельзя признать удовлетворительным, так как он определенным образом влияет на ход технологического процесса и качество получаемого продукта. Практика показала, что удельный влагосъем должен выбираться 1,5—3 кг/м^3·ч. Эти значения подтверждаются и разработками по данному виду оборудования ведущих фирм Niro-Atomiser (Дания) и Dorst (ФРГ). Выбор и расчет СГУ производят по двум методикам — по материально-тепловому балансу и геометрическим размерам факела распыла суспензий [10, 15].

Рациональным и обоснованным является проверка результатов расчетов на специальном макете из полимерной пленки. Учитывая сложность выбора и работы СГУ зарубежные фирмы прикладывают к технической документации таблицы и графики зависимости технологических режимов (температуры, параметров факела распыла) от расхода и давления суспензии, геометрических размеров распыляющих сопел и завихрительных камер. При этом особое внимание обращается на химический состав и свойства обрабатываемых материалов.

В технологии РЭМ распылительная сушка — прогрессивный технологический процесс. Быстрота превращения капли суспензии в твердую гранулу сохраняет высокую однородность химических составов шихт, полученную на предыдущих операциях мокрого смешения и помола. При сушке суспензий на поддонах в термостатах имеет место расслоение компонентов с разными физико-химическими свойствами. Пресс-порошки, полученные распылительной сушкой, не требуют подсушки, так же, как и прессованные изделия, обладают хорошими технологическими характеристиками, что позволяет увеличить точность и стабильность геометрических размеров, плотность структуры и качество изделий. Износостойкость пресс-оснастки также значительно возрастает. В технологическом процессе сушка распылением может применяться трижды. В технологии сложных композиций отдельные исходные компоненты подлежат обезвоживанию еще до смешения их в шихте, как, например Al_2O_3 в вакуумно-плотной керамике. Оксид подвергается мокрому измельчению с последующей сушкой. В этом случае рационально применять распылительную сушку. Шихты исходных компонентов различных РЭМ, как правило, после смешения и помола подвергают предварительному обжигу. Если материал получить в гранулированном состоянии с

хорошей сыпучестью, обжиг можно проводить в динамическом состоянии, например, в печах вращающихся, виброкипящих и т. п. Другими методами трудно получать гранулированную шихту. И, наконец, получение пластифицированных пресс-порошков методом распылительной сушки трудно переоценить. Однако технология сушки распылением, особенно в последнем случае, имеет свои специфические особенности и трудности. Стандартные установки предназначены для сушки и обезвоживания материалов, а в технологии РЭМ СГУ должны обеспечить формирование определенного комплекса технологических характеристик материалов для последующего изготовления изделий с заданными электрическими и геометрическими параметрами.

Специфичность технологии распылительной сушки определяется:

присутствием в составе распыливаемых суспензий связующих, пластифицирующих и смазывающих веществ, большинство которых обладает адгезионными свойствами, интенсифицирует налипание невысохших гранул на внутренние поверхности сушильной камеры. К тому же некоторые вещества при нагреве претерпевают структурные изменения (стеклование, дегидратация, образование конденсационно-кристаллизационных фаз), гранулы прочно «схватываются» со стенками и из-за плохой растворимости их трудно отмывать;

высокими вязкостью и плотностью при низкой влажности суспензий (для улучшения технологичности материалов), которые затрудняют процессы факелообразования суспензий при распылении в сушильной камере;

наличием незначительной (0,1—0,5%) и однородной влажности гранул пресс-порошков, обеспечивающей качественное прессование изделий;

большой номенклатурой изделий РЭМ, обусловливающей разные требования к гранулометрическому составу пресс-порошков и оборудованию.

При получении гранулированного материала с заданными свойствами важными являются вопросы состава суспензий с комплексом различных ПАВ, факелообразование при распылении, скорость сушки, температура, давление, степень разряжения в камере.

В некоторых технологических процессах изготовления РЭМ операции смешения и помола шихты исходных компонентов проводят в среде этилового спирта [29, 55], так как вода не позволяет достичь нужного эффекта (табл. 1.1).

Вода при взаимодействии с некоторыми окислами образует *гели* на поверхности частиц (MgO, TiO_2) или не смачивает материал (сажа, стеараты) ввиду его *гидрофобности.* Эти обстоятельства препятствуют достижению гомогенности смеси и затрудняют измельчение. Этиловый спирт обладает значительно меньшими (в 2—3 раза) значениями поверхностного натяжения, сил меж-

Таблица 1.1. Сравнительная характеристика воды и этилового спирта

Характеристика	Вода	Этиловый спирт
Относительная молекулярная масса	18	46
Поверхностное натяжение, $Дж/м^2$	0,073	0,023
Относительная плотность, $г/см^3$	1	0,789
Параметр растворимости, $(Дж/см^3)^{1/2}$	98	53,2
Сила водородных связей, относительные ед.	39	18,7
Теплота испарения, кДж/кг	539,4	205

молекулярного взаимодействия, параметра растворимости и значительно технологичнее воды, а также является ПАВ.

После обработки спирт подлежит удалению. Распылительная сушка в этом случае оказывается весьма эффективным технологическим приемом. Этиловый спирт имеет теплоту испарения в 2,6 раза меньше, чем вода, что позволяет принципиально изменить конструкцию СГУ. В распыленном состоянии испарение спирта происходит довольно интенсивно при комнатной температуре или небольших подогревах, поэтому камера СГУ может быть выполнена из полимерного материала. Технологичность получаемых материалов возрастает.

Глава 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ

2.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Физико-химическая механика дисперсных систем и материалов (ФХМ) — новая пограничная область науки и техники, объединяющая вопросы реологии, физики твердого тела, химии и механики материалов. Она зародилась на основе изучения поверхностных явлений на границах раздела дисперсных фаз и дисперсионных сред, развивается на базе технологии гетерогенных процессов. ФХМ устанавливает зависимости и закономерности формирования механических свойств тел от их состава, структуры, температуры, адсорбционного и химического взаимодействия с окружающей средой. Главная задача этой науки состоит в использовании совместного действия физических, химических и механических факторов для регулирования и оптимизации технологических процессов получения дисперсных материалов с заданными свойствами.

С позиций ФХМ синтез новых материалов происходит на основе механизмов двух процессов: деформации и разрушения материалов; образования новых структур. Это диаметрально противоположные процессы. В первом случае при обработке материалов следует понижать сопротивление деформации и разрушать их. Это процессы дробления, измельчения, смешения, обработки давлением, резанием и т. п. В другом, наоборот, создаются дисперсные материалы с помощью формования и спекания частиц, первоначально не связанных между собой. Таким образом, ФХМ можно определить как науку о разрушении ма-

териалов и образовании новых твердых тел на принципе упрочнение — через разрушение. Для получения прочного материала, будь то тонкая керамика, огнеупоры, металлокерамика или бетон, необходимо измельчить, равномерно перемешать, предельно уплотнить смесь с наименьшим количеством жидкой фазы и затем подвергнуть термообработке. Следовательно, ФХМ — это составная часть *общего материаловедения,* науки о свойствах, методах исследования, получения и применения материалов.

В основу ФХМ легли выдающиеся исследования академика П. А. Ребиндера [6, 17, 18]. Он обосновал принципиальные положения: для проведения процессов обработки и формирования материалов недостаточно только механических воздействий; важны поверхностные физико-химические явления (адсорбция, смачивание, адгезия, электрохимические процессы, химические реакции и т. п.); дисперсность материалов рассматривается как универсальное состояние материалов в природе и различных технологических процессах. Такой подход позволил развить представление о взаимодействиях в дисперсных структурах, создать теоретические основы регулирования, интенсификации и оптимизации гетерогенных процессов получения материалов. Фундаментальными ФХМ являются процессы адсорбционного понижения прочности на основе эффекта Ребиндера и учение о ПАВ.

Работы по ФХМ уже дали возможность развить и усовершенствовать процессы измельчения твердых веществ, формирования металлокерамических тел, разработать ряд новых направлений в использовании ПАВ, оптимизировать технологические процессы изготовления материалов с необходимыми свойствами. Применение методов ФХМ при изучении деформационных процессов в керамических материалах позволяет не только исследовать физическую сущность явлений и процессов обработки и формования масс, но и теоретически обосновать методы конструирования технологического оборудования. В [10, 29, 36] описаны первые отечественные опыты по применению методов и концепций ФХМ при разработке оборудования для смешивания порошков, создании рациональных конструкций машин для пресссования пластических масс на основе изучения их коагуляционно-кристаллизационных структур.

Основной объект изучения ФХМ — *дисперсные структуры,* лежащие в основе процессов образования керамических материалов, которые можно рассматривать как совокупность операций по получению таких структур. Методами ФХМ изучаются: форма и размеры частиц материалов, теплота смачивания; поверхностная энергия; гидрофильно-гидрофобные характеристики; реологические и деформационные показатели дисперсий; кинетика и динамика процессов образования материалов в зависимости от концентраций, времени, температуры и внешних воздействий. Дисперсные структуры, которыми оперирует ФХМ, относятся к *коллоидно-химическим системам,* размеры частиц которых 10—0,1 мкм и менее. Это в полной мере можно отнести к исходным компонентам, предварительно синтезированным композициям, пресс-порошкам, суспензиям, шликерам, отформованным и спеченным изделиям из керамики.

Молекулярно-кинетические процессы в дисперсных системах характеризуются явлениями типа адсорбции, хемосорбции, диффузии, частичной растворимости, конденсации в капиллярах и т. п. Помимо сил химического сродства в таких системах действуют слабые силы Ван-дер-Ваальса, водородные связи и силы кулоновского притяжения. Реология изучает деформационные свойства и течение реальных тел или неупругое их поведение. Реологические явления по-



Рис. 2.1. Равновесие молекулярных сил в дисперсной системе

стоянно сопровождают технологический процесс изготовления керамических материалов.

Свободная поверхностная энергия дисперсных частиц возникает в результате нескомпенсированности молекулярных сил и меньшего координационного числа элементарных частиц поверхностного слоя по сравнению с находящимися в объеме кристалла. Особое значение здесь имеют пограничные слои, молекулы которых обладают избыточной (свободной) энергией (рис. 2.1). Ее относят к единице поверхности и получают значение удельной поверхностной энергии, которая и определяет все виды взаимодействия частиц в дисперсной системе.

Адсорбция (физическая) — одно из главных явлений и движущая сила многих превращений в дисперсных системах, процесс поглощения поверхностью компонентов из газовой или жидкой смеси. При этом повышается концентрация (сгущение) адсорбированного вещества на поверхности за счет межмолекулярного притяжения. Адсорбция сопровождается выделением тепла (экзотермический эффект) и уменьшает свободную энергию вещества. Закон адсорбции выражается уравнением Гиббса $\Gamma = -\frac{C}{RT}\frac{d\sigma}{dC}$, где R — постоянная Больцмана; C — концентрация вещества; σ — поверхностное натяжение. Если $d\sigma/dC<0$, то это ПАВ и положительно адсорбируется на поверхности; $d\sigma/dC>0$ — это поверхностно-инактивные вещества (ПИВ), которые своим присутствием вызывают повышение натяжения, поэтому не адсорбируются, а сами являются адсорбентами. При адсорбции электролитов адсорбируются ионы, в случае неэлектролитов — молекулы. *Дифильные (обладающие сродством) молекулы ПАВ* ориентируются на границе раздела адсорбент — среда так, что своею полярной частью молекулы обращены к полярной фазе, а неполярной — к неполярной фазе.

При химической адсорбции происходит частичное химическое взаимодействие между адсорбентом и адсорбатом — это хемосорбция. Она протекает с поглощением тепла (эндотермический эффект) и необратима, в то время как физическая адсорбция — обратимый процесс (десорбция или отрицательная адсорбция).

Адсорбция электролитов не укладывается в рамки учения о молекулярной адсорбции, так как адсорбент может по-разному поглощать ионы, на которые распадаются молекулы электролита в растворе. Здесь может иметь место *обменная адсорбция* с образованием *двойных электрических слоев*. Это тонкий слой, образующийся на границе двух фаз из пространственно разделенных электрических зарядов противоположного знака. Такое разделение всегда сопровождается возникновением разности потенциалов ζ — электрохимического потенциала.

Особо следует остановиться на состоянии и связи воды в дисперсных системах, так как вода является постоянным спутником материалов на протяжении всего технологического процесса и от ее связи с частицами во многом зависят

структуры и характеристики промежуточных полуфабрикатов. Известны четыре формы связи воды с дисперсными материалами:

свободная вода, захваченная структурой механически;

адсорбционно-связанная вода — вследствие сродства поверхностей частиц с силами взаимодействия — вандерваальсовыми (0,4—4 кДж/моль) и водородными (20—28 кДж/моль). Такая вода лишена свободы и наибольшее взаимодействие проявляет при мономолекулярных слоях;

химически связанная вода удерживается поверхностью твердого тела за счет более мощных химических сил (40—400 кДж/моль) в виде гидроксильных ионов, гидратов и кристаллогидратов;

капиллярно-связанная вода, свойства которой определяются поверхностным натяжением и радиусом кривизны капилляра. При положительном смачивании давление пара над мениском жидкости будет всегда положительное. Такая вода может быть в порах материала.

Связанная вода существенно отличается по своим свойствам от свободной: плотность может возрастать до 1,2 (1,4) г/см^3, уменьшается теплоемкость, диэлектрическая проницаемость. Переход воды из связанного состояния в свободное равносилен *фазовому переходу.* Связанная вода, отнесенная к единице массы, характеризует *гидрофильность вещества.*

2.2. СТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ЭФФЕКТ РЕБИНДЕРА

Реальное твердое тело в ФХМ схематически представляется в виде мозаичного, пространственного, разноразмерного и хаотически расположенного набора частиц (зерен, кристаллитов), которые связаны между собой гораздо слабее, чем внутри, где главным образом действуют сильные кристаллические связи. Разрыв сплошности в таких телах происходит по межкристаллитным зонам и дефектам структуры. Определяющую роль играют размеры зерен, условия их расположения и пористость. Прочность тела, при которой наступает разрушение, в тысячи раз меньше, чем для идеальных кристаллов: чем меньше размеры частиц, тем выше их прочность.

Термин «структура» в ФХМ распространяется и на дисперсные системы типа шликер, суспензия, паста, гранула, прессованное изделие и тому подобное, где также имеется пространственный каркас из элементообразующих частиц. В дисперсных системах различают два вида структур (коагуляционный и конденсационно-кристаллизационный), и те и другие имеют место в керамических материалах на разных стадиях технологического процесса их изготовления.

Коагуляционный тип структур — наиболее прост и широко распространен в дисперсных системах. Эти структуры возникают из-за сцепления частиц межмолекулярными и ионными силами взаимодействия в рыхлые некомпактные конгломераты и каркасы из первичных частиц, их самопроизвольных скоплений в дисперсионной среде. Для коагуляционных структур характерны: низкая прочность; высокая пластичность; способность к высокоэластичной деформации; ярко выраженной *тиксотропии.* В связи

с наличием равновесных прослоек жидкости в участках коагуляционных контактов сцепления, препятствующих дальнейшему сближению частиц, эти структуры обладают характерными свойствами вязкости, упругости, ползучести и т. п. Основной принцип управления дисперсными структурами в коагуляционной стадии их развития сводится к изменению *сольватных (гидратных) прослоек* между частицами дисперсной фазы, ее концентрации и адсорбционных слоев ПАВ вокруг частиц. Этого можно достичь различными методами: химическим модифицированием за счет ПАВ; ионообменными процессами; вибрационными, механическими, ультразвуковыми, электрическими и магнитными воздействиями.

Другой вид структур — структуры с прочными фазовыми контактами, которые развиваются на площадях, значительно превосходящих молекулярные размеры, являются результатом действия максимально возможных сил сцепления (химических и электрических) при непосредственном контакте между частицами и образуются при твердении, прессовании и термообработке. Ребиндер назвал эти структуры *конденсационно-кристаллизационными.* Коагуляционные структуры при удалении жидкости между частицами и их сближении могут переходить в конденсационные. Рассмотренные виды структур могут иметь все виды формовочных полуфабрикатов.

Эффект Ребиндера, фундаментальная основа физико-химической механики, открыт в 1956 г. [6, 17]. В настоящее время это понятие прочно вошло в научно-техническую литературу, и для научно обоснованного подхода к вопросам технологии керамических РЭМ знание его необходимо.

Открыты явления понижения сопротивления пластическому деформированию и самопроизвольного диспергирования твердых моно- и поликристаллических металлов под влиянием жидких поверхностно-активных металлов и установлено, что эти явления, а также известное в практике явление возникновения хрупкости металлов под действием металлических расплавов, имеют общую физико-химическую природу — понижение свободной поверхностной энергии под влиянием обратимой адсорбции (в отсутствие коррозионных процессов).

В работах Ребиндера показано, что прочность на растяжение монокристаллов цинка [$T_{пл}$=420 °С (693 К] понижается в десятки раз при нанесении на их поверхность слоя жидкого поверхностно-активного металла — олова [$T_{пл}$=232°С (505 К)] толщиной до 1 мкм при температурах выше точки плавления эвтектики Sn—Zn (250—400 °С) (523—673 К) или ртути при комнатной температуре (рис. 2.2). При этом совершенно исключается влияние растворимости материала, так как тонкий слой жидкого металла сейчас же насыщается исследуемым веществом. Пластичность, столь характерная для монокристаллов цинка, не успевает проявиться и разрыв становится хрупким (кривая *2* рис. 2.2 — в среде ПАВ). На воздухе удлинение чистого монокристалла, составляющее сот-

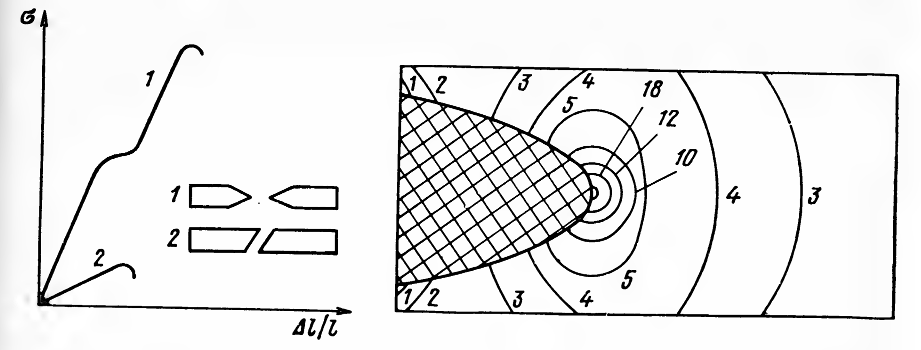


Рис. 2.2. Пояснения к эффекту Ребиндера

Рис. 2.3. Концентрация напряжений вблизи трещины в условиях Гриффитса

ни процентов, завершается образованием узкой шейки после того, как первоначальная монокристаллическая проволока круглого сечения превращается в тонкую ленту (кривая *1* рис. 2.2 — в обычной среде). В активной же среде удлинение перед разрывом почти незаметно и составляет несколько процентов, образец не изменяет своего сечения и хрупко разрушается.

Те же монокристаллы проявляют значительную ползучесть в адсорбционно-активной среде при действии очень малых напряжений, при которых на воздухе скорость деформации незначительна. Подобные эффекты понижения прочности наблюдаются у обычных поликристаллических металлов, тугоплавких и жаропрочных сплавов. В активных средах даже стекла проявляют упругость и ползучесть. Сущность эффекта Ребиндера заключается в явлении понижения свободной поверхностной энергии твердого тела за счет адсорбционно-активных сред, в результате чего снижается адсорбционная (поверхностная) прочность материала. Самые сильные понижения поверхностной энергии вызываются расплавленными средами, близкими по молекулярной природе деформируемому телу. Прочность в такой среде может оказаться ничтожной, что соответствует приближенному условию: $\sigma S_m < RT$ или $\sigma < \sigma^* = RT/S_m$, где σ — удельная поверхностная энергия при данной температуре; σ^* — удельная поверхностная энергия, соответствующая максимальному понижению прочности при разрушении материала; $S_m = \delta_m^2$ — средняя поверхность одного блока с размерами δ между раскрывающимися дефектами структуры (площадь дефекта).

Работа распада твердого тела по сетке развивающихся дефектов структуры в этом случае может быть произведена за счет тепловой энергии, когда межзеренные связи (адсорбционная прочность) понижены до нуля. Для этого энергия разрушения σ^* больше энергии поверхности при данной температуре. Безразмерная величина $D_i = \sigma S_m / RT$ дает условие самопроизвольного диспергирования в данной среде: $D_i < 1$ или $\sigma < RT/S_m$.

Однако это случай идеальный, чисто теоретический. На практике $\sigma > \sigma^*$ и работа образования новых поверхностей требует, кроме тепловой, еще и дополнительной *упругой энергии* $\sigma S_m - RT = \beta P_m V_m$, где P_m — разрушающее напряжение; $V_m = \delta^3$ средний объем блока между дефектами; β — безразмерная величина (коэффициент), представляющая относительную деформацию.

При $\sigma \gg \sigma^*$ $\beta P_m \delta_m^3 = \sigma - \sigma^*$. Это приводит к выводу, что отношение прочности в вакууме P_0 и в данной поверхностно-активной среде P_m определяется отношением соответствующих поверхностных энергий с учетом условия Гриффитса [21—23] $P_0/P_m = \sqrt{\sigma_0/\sigma_m}$. По Гриффитсу разница между теоретической и практической прочностями заключается в том, что в реальных телах имеются многочисленные трещины, концентрация напряжений такова, что на участках, свободных от трещин, напряжения достигают критических значений, равных и превышающих теоретическую прочность. Напряжение материала у трещин неодинаково (рис. 2.3); на конце трещины оно больше и зависит от размера трещины $\sigma_{max} = 2\sigma_{cp}\sqrt{l/r}$, где l — длина трещины ($\sim 10^{-4}$ нм); r — радиус кривизны трещины, равен примерно межатомному расстоянию (01—04) нм; тогда $(l/r)^{1/2} \approx 10^2$, т. е. σ_{max} на два порядка может быть больше σ_{cp} (локальной). Цифры на рис. 2.3 показывают, во сколько раз местное напряжение больше среднего в случае эллипсовидной трещины.

Адсорбционные эффекты понижения прочности неметаллических твердых тел, хрупко разрушающихся в обычных условиях, имеют в ряде случаев решающее значение. Так, весьма тонкое (коллоидное) измельчение на различного рода вибрационных, струйных и других мельницах нельзя осуществить без участия ПАВ. Сущность адсорбционного понижения прочности состоит в том, что акт адсорбции должен происходить одновременно с актом разрыва связи в самый момент возникновения новой элементарной ячейки поверхности. Решающую роль приобретает своевременное проникновение в зону разрушения активных атомов и молекул, которые стабилизируют дефекты, замедляя обратные смыкания их поверхностей в периоды разгрузки. Это особенно сильно понижает усталостную прочность. Возникающие *поверхности дефектов* должны успевать покрываться адсорбционными слоями, для миграции которых требуется определенное время. Механизмы передвижения ПАВ в этом случае — поверхностная диффузия и течение по стенкам трещин к их вершинам.

Свободная поверхностная энергия металлических монокристаллов составляет 0,5—1,0 Дж/м². В случае органических ПАВ понижение свободной энергии невелико и составляет сотые доли Дж/м², т. е. менее 10 %, однако и это может привести к существенным эффектам диспергирования, особенно в условиях Гриффитса. По отношению к ионным кристаллам, составляющим основу керамических РЭМ, родственными по химическому составу веществами являются, очевидно, расплавы солей, растворы элек-

тролитов, вода и некоторые органические соединения. Важно определить взаимосвязь адсорбции Г, механического усилия P и прочности материала σ. Комбинируя соотношение Гриффитса с условием Гиббса в его упрощенной форме (при малых C) $\Gamma = -\frac{1}{RT}\frac{d\sigma}{d(\ln C)}$ и используя математическое выражение эффекта Ребиндера, получили уравнение $\Gamma = -2\frac{\sigma_0}{P_0^2}\frac{1}{RT}\times \times P_m \frac{dP}{d(\ln C)}$. Оно позволяет оценить адсорбцию по зависимости прочности от концентрации ПАВ в среде. Однако это уравнение не учитывает свойств ПАВ.

2.3. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Поверхностно-активные вещества имеют полярное (асимметричное) строение молекул, способны адсорбироваться на границе двух сред и понижать свободную поверхностную энергию системы. Совершенно незначительные добавки ПАВ могут изменить свойства поверхности частиц и придать материалу новые качества. В основе действия ПАВ лежит явление адсорбции, которое приводит одновременно к одному или двум противоположным эффектам: уменьшению взаимодействия между частицами и стабилизации поверхности раздела между ними вследствие образования межфазного слоя. Для большинства ПАВ характерно линейное строение молекул, длина которых значительно превышает поперечные размеры (рис. 2.4). Радикалы молекул состоят из групп, родственных по своим свойствам молекулам растворителя, и из функциональных групп со свойствами, резко отличными от него. Это *полярные гидрофильные группы,* обладающие резко выраженными валентными связями и оказывающие определенное влияние на смачивающее, смазывающее и другие действия, связанные с понятием поверхностной активности $G = \Gamma/C = -\partial\sigma/\partial C$. При этом уменьшается запас свободной энергии с выделением тепла в результате адсорбции. Гидрофильными группами на концах углеводородных неполярных цепей могут быть гидроксил — OH, карбоксил — COOH, амино — NH_2, сульфо — SO и другие сильно взаимодействующие группы. Функциональные группы представляют собой *гидрофобные углеводородные радикалы,* характеризующиеся побочными валентными связями. Гидрофобные взаимодействия существуют независимо от межмолекулярных сил, являясь дополнительным фактором, способствующим сближению, «слипа-

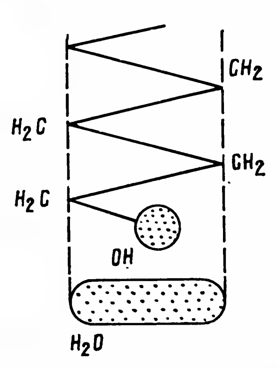


Рис. 2.4. Молекула ПАВ

нию» неполярных групп или молекул. Адсорбционный мономолекулярный слой молекул ПАВ свободными концами углеводородных цепей ориентируется от поверхности частиц и делает ее несмачиваемой, гидрофобной.

Эффективность действия той или иной добавки ПАВ зависит от физико-химических свойств материала. ПАВ, дающее эффект в одной химической системе, может не оказать никакого действия или явно противоположное — в другой. При этом очень важна концентрация ПАВ, определяющая степень насыщенности адсорбционного слоя. Иногда действие, аналогичное ПАВ, проявляют высокомолекулярные соединения, хотя они и не изменяют поверхностного натяжения воды, например поливиниловый спирт, производные целлюлозы, крахмал и даже биополимеры (белковые соединения). Действие ПАВ могут оказывать электролиты и вещества, нерастворимые в воде. Поэтому определить понятие «ПАВ» очень трудно. В широком смысле это понятие относится к любому веществу, которое в небольших количествах заметно изменяет поверхностные свойства дисперсной системы [18].

Классификация ПАВ очень разнообразна и в отдельных случаях противоречива [26—30]. Предпринято несколько попыток классификации по разным признакам.

П о Р е б и н д е р у все ПАВ по механизму действия разделяются на четыре группы:

смачиватели, пеногасители и пенообразователи, т. е. активные на границе раздела жидкость — газ. Они могут снизить поверхностное натяжение воды с 0,07 до 0,03—0,05 Дж/м^2;

диспергаторы, пептизаторы;

стабилизаторы, адсорбционные пластификаторы и разжижители (понизители вязкости);

моющие вещества, обладающие всеми свойствами ПАВ.

За рубежом широко используется к л а с с и ф и к а ц и я ПАВ п о ф у н к ц и о н а л ь н о м у н а з н а ч е н и ю: разжижители, смачиватели, диспергаторы, дифлокулянты, пенообразователи и пеногасители, эмульгаторы, стабилизаторы дисперсных систем. Выделяются также связующие, пластифицирующие и смазывающие вещества.

П о х и м и ч е с к о м у с т р о е н и ю ПАВ к л а с с и ф и ц и р у ю т в зависимости от природы гидрофильных групп и гидрофобных радикалов. Радикалы разделяют на две группы — ионогенные и неионогенные, первые могут быть анионо- и катионоактивные.

Неионогенные ПАВ содержат неионизирующиеся конечные группы с высоким сродством к дисперсионной среде (воде), в состав которых входят обычно атомы кислорода, азота, серы. Анионоактивные ПАВ — соединения, в которых длинная углеводородная цепочка молекул с низким сродством к дисперсионной среде входит в состав аниона, образующегося в водном растворе. Например, COOH — карбоксильная группа, SO_3H — сульфогруппа, OSO_3H — группа эфира, H_2SO_4 и др. К анионоактивным ПАВ относятся соли карбоновых кислот, алкилсульфаты, алкилсульфо-

наты и т. п. *Катионоактивные вещества* образуют в водных растворах катионы, содержащие длинный углеводородный радикал. Например 1-, 2-, 3- и 4- замещенный аммоний и др. Примерами таких веществ могут быть соли аминов, аммониевые основания и т. п. Иногда выделяют третью группу ПАВ, куда входят амфотерные электролиты и амфолитные вещества, которые в зависимости от природы дисперсной фазы могут проявлять как кислые, так и основные свойства. *Амфолиты* нерастворимы в воде, но активны в неводных средах, например олеиновая кислота в углеводородах.

Японские исследователи предлагают классификацию ПАВ по физико-химическим свойствам: молекулярный вес, молекулярная структура, химическая активность и т. п.

Возникающие за счет ПАВ гелеобразные оболочки на твердых частицах в результате различной ориентации полярных и неполярных групп могут вызывать разнообразные эффекты: разжижение; стабилизацию; диспергирование; пеногашение; связывающее, пластифицирующее и смазывающее действия [2, 20—23].

Положительное действие ПАВ оказывает только при определенной концентрации. По вопросу оптимального количества C вводимых ПАВ имеются очень разнообразные мнения [1, 16, 14, 18]. Предлагаются формулы: $C=kShd$, где k — коэффициент; S — удельная поверхность материала; h — размер молекулы ПАВ; d — плотность ПАВ; $C=MS/Ng$, где M — молекулярная масса ПАВ; $N=6{,}02\cdot10^{23}$ — число Авогадро; g — посадочная площадка одной молекулы. П. А. Ребиндер указывает, что для частиц 10—1 мкм необходимое количество ПАВ должно составлять 0,1—0,5 %. В других источниках приводятся значения 0,05—1 % и более для разной дисперсности. Для ферритов было найдено, что для образования мономолекулярного слоя при сухом помоле ПАВ необходимо брать из расчета 0,25 мг на 1 м^2 удельной поверхности начального продукта; для мокрого помола — 0,15—0,2 мг/м^2. Практика показывает, что концентрация ПАВ в каждом конкретном случае должна подбираться экспериментально.

В технологии керамических РЭМ можно выделить четыре направления применения ПАВ, которые позволяют интенсифицировать физико-химические изменения и превращения в материалах и управлять ими в процессе синтеза:

интенсификация процессов тонкого измельчения порошков для повышения дисперсности материала и сокращения времени помола при достижении заданной дисперсности;

регулирование свойств физико-химических дисперсных систем (суспензий, шликеров, паст) в технологических процессах. Здесь важны процессы разжижения (или понижения вязкости с увеличением текучести без понижения влагосодержания), стабилизации реологических характеристик, пеногашения в дисперсных системах и т. п.;

управление процессами факелообразования при распылении

суспензий при получении заданных размеров, формы и дисперсности факела распыла;

повышение пластичности формовочных масс, особенно получаемых при воздействии повышенных температур, и плотности изготовленных заготовок в результате введения комплекса связующих, пластифицирующих и смазывающих веществ.

2.4. МЕХАНИЗМЫ И КИНЕТИКА ДЕЙСТВИЯ ПАВ

Измельчение. Кинетика и механизм измельчения существенно изменяются при введении ПАВ. На рис. 2.5 показана кинетика измельчения: *1* — с ПАВ; *2* — без ПАВ; *3* — агрегирование. Адсорбция ПАВ понижает поверхностную энергию частиц, интенсифицируя процесс. Дефекты структуры и границы зерен, обладая избыточной энергией, являются местами преимущественной адсорбции ПАВ и вместе с тем каналами для их быстрой миграции. Под действием капиллярных сил и разной полярности вещества вклиниваются в микрощели, предотвращают их самозалечивание во время промежутков между ударными воздействиями мелющих тел и способствуют накапливанию разрушающих напряжений.

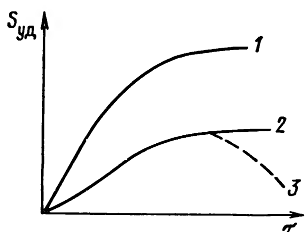


Рис. 2.5. Характер кинетики измельчения

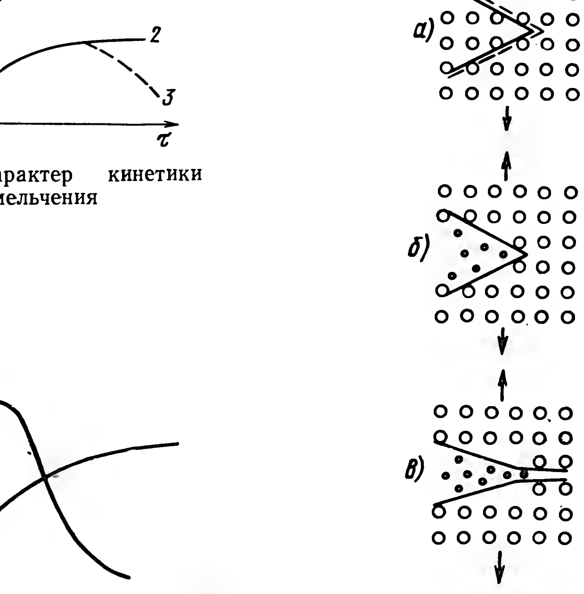


Рис. 2.7. Кинетика измельчения с ПАВ

Рис. 2.6. Механизм действия ПАВ в трещине вещества:

а) — область дефекта структуры; *б*) — образование трещины; *в*) — разрушение

Механизм действия ПАВ можно представить следующим образом (рис. 2.6). В устье трещины происходит *объемное течение вещества* в зазоре или капилляре и растекание под действием поверхностного натяжения. В тупиковой части *вязкое течение* из-за малой ширины зазора затруднено. Здесь преобладает *поверхностная миграция монослоев ПАВ* вследствие быстрой *двумерной диффузии.* Располагаясь в микротрещинах, молекулы ПАВ ориентируются полярными радикалами по кристаллической поверхности трещины, а неполярными углеводородными цепями — в стороны середины трещины. Полярные концы частично насыщают свободную поверхностную энергию кристаллической решетки, а неполярные, находясь между плоскостями, снижают молекулярные и электростатические силы притяжения между поверхностями трещины и уменьшают необходимую энергию для разрушения частицы. Следует применять ПАВ с большим поверхностным натяжением, которые наряду с капиллярным действием имеют сродство к данному материалу и могут смачивать мономолекулярным слоем всю поверхность образующихся частиц. Сорбируясь на наружной поверхности молекулы ПАВ могут образовывать сплошные *полимолекулярные оболочки* с обратной ориентацией молекул или вообще с расстройством ориентации. При этом ПАВ не только не ускоряет процесса помола, но даже замедляет его.

При измельчении порошков используют ПАВ-диспергаторы двух видов (рис. 2.7):

ПАВ, эффективность которых с повышением концентрации в водном растворе обнаруживает максимум при малых концентрациях, а затем падает. Это неорганические соединения типа электролитов, например соли соляной кислоты, причем чем выше валентность ионов электролита, тем меньше требуется концентрация и выше эффект;

ПАВ-разжижители, эффективность которых непрерывно возрастает с повышением концентрации в растворе. Это органические вещества: углеводороды, фенолы, амины, сульфонафтеновые кислоты и их щелочные соли и др. Здесь значение приобретает *адсорбция нейтральных молекул,* по мере увеличения которой растет и гидратация поверхности. При действии ПАВ могут иметь место гетерогенные химические реакции, продукты которых и дают эффект разжижения.

В настоящее время отсутствует научно обоснованный выбор ПАВ того или иного назначения. Наиболее хорошо изучен этот вопрос в технологии глинистых материалов, составляющие которых входят и в РЭМ.

Неплохим ПАВ-диспергатором является вода. Ее молекула ведет себя как расклинивающий диполь и экранирует действие межмолекулярных сил вещества (рис. 2.8); послойное расположение на частицах твердого вещества показано на рис. 2.9, где *4* — частица; *3* — мономолекулярный слой; *2* — полимолекулярный слой; *1* — диффузионный слой. Мокрый помол значительно интенсифицирует процессы измельчения, однако воду можно применять

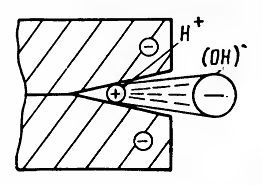
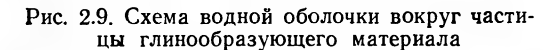
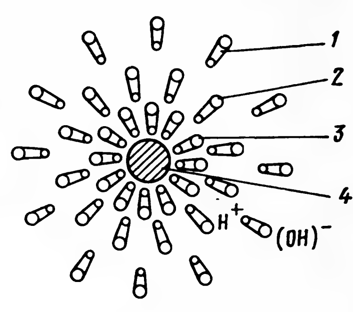


Рис. 2.8. Схема расклинивающего действия адсорбируемого диполя воды


Рис. 2.9. Схема водной оболочки вокруг частицы глинообразующего материала



как ПАВ при сухом помоле, определив оптимальное содержание. Исходя из монослоя на всю поверхность конечного продукта содержание воды подсчитывают по формуле $W=3\cdot10^{-21}\,S/a$, где a — площадь на одну молекулу воды в монослое (наименьшая пленка воды равна двум молекулярным диаметрам). Например, для гидрофильного кварца воды берут из расчета 0,2 %, и процесс измельчения интенсифицируется. По мере увеличения дисперсности указанного количества уже недостаточно, его надо увеличить и иметь некоторый избыток.

Недостатком мокрого помола является *тенденция к гелеобразованию* некоторых оксидов. Мелющие тела не столько дробят материал, сколько разрушают непрерывно восстанавливающиеся структуры гелей. В таких случаях воду следует заменить другой дисперсионной средой — полярной (этиловый спирт для MgO) или неполярной (керосин для Fe_2O_3, бензин, четыреххлористый углерод), при этом неполярные предпочтительнее. Известно также применение метанола, гликолей, изоамилового и децилового спиртов и др. Они могут резко повышать дисперсность материалов, но дороги и не всегда безопасны.

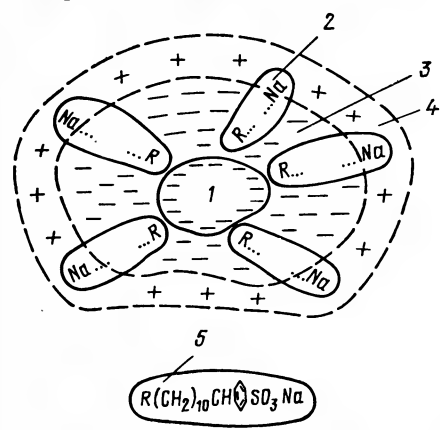


Рис. 2.10. Схема частицы $CaTiO_3$ с сорбированным ПАВ-сульфанолом

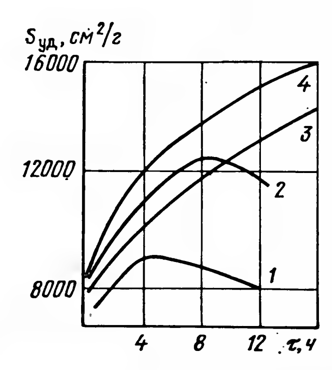


Рис. 2.11. Эффективность вибрационного помола α-Al_2O_3 с ПАВ

Один из критериев выбора *ПАВ-диспергатора* — химическая природа измельчаемого материала. При помоле керамики кислого характера (кремнезем, TiO_2, ZrO_2) применяют ПАВ с основной активной группой — гидроксильной, аминной, например фосфатиды (лицетин). Для материалов основного характера (титанаты Ba, Cr, Mg, магниевые алюмосиликаты) — кислые ПАВ, например нафтеновые и жирные кислоты, окисленный парафин и др.

Механизм действия одного из анионогенных *ПАВ-сульфанола* при измельчении диэлектрического материала титаната кальция показан на рис. 2.10, где *1* — частица $CaTiO_3$; *2* — молекулы сульфанола; *3* — адсорбционный слой мицеллы; *4* — диффузионнный слой; *5* — формула молекулы сульфанола. Сульфанол — это продукт алкилирования сульфобензойной кислоты, структурная формула которого

```
                        CH
                       /  \\
                      C    C —SO₃Na
                      ||   |
RCH₂ ... CH—CH         CH
                       \  //
                        CH
```

В воде он диссоциирует на гидрофобный микроанион и катион

$RCH_2 \ldots CH - C_6H_4 - SO_3^- + Na^+$. Микроанионы сорбируются на поверхности керамических частиц, сообщая им отрицательный заряд. При введении вещества 0,3—0,6 % от сухой массы из-за изменения поверхностного натяжения достигается наилучший эффект.

Для мокрого помола наибольшее применение нашли: хлористые соли Ca, Mg, Al в виде истинных или коллоидных растворов; соли одновалентных металлов (в основном Na) соляной, щавелевой, углеводородной кислот; кремнийорганические жидкости и особенно жидкое стекло ($Na_2O \cdot mSiO_2$, реже $K_2O \cdot mSiO_2$) в смеси с танином, сульфитно-спиртовая барда, фосфатиды, триэтаноламин и другие при концентрации 0,02—0,01 %. При мокром вибропомоле материалов с содержанием Al_2O_3 75—100 % высокую эффективность дают добавки сульфанола, ОП-10, сульфолингоната Na и NH_3, сульфонафтаната и нафтаната натрия при весьма малой концентрации ~0,01 %.

Для сухого помола рекомендуется применять гидрофобизирующие ПАВ: олеиновую и другие жирные кислоты, их соли в количестве до 0,1 %; органические кислоты с углеводородными цепями, содержащими 6—18 атомов углерода; кремнийорганические жидкости, ССБ марок КБА и КБТ с концентрацией 1—2 %; окисленные нефтепродукты и др. Известно также применение вязких и твердых веществ с линейной структурой гетерополярного строения, имеющих число атомов углеводородной цепочки 7—25

и др. Влияние различных видов помола с добавками ПАВ на дисперсность оксида алюминия показано на рис. 2.11, где *1* — сухой помол без ПАВ; *2* — сухой помол с добавкой олеиновой кислоты; *3* — мокрый помол без ПАВ; *4* — мокрый помол с добавкой ССБ.

Вводить ПАВ желательно по частям, отдельными порциями на различных стадиях помола, так как при крупных частицах излишки ПАВ затрудняют измельчение. Целесообразно перед мокрым помолом проводить сухой. Вязкие ПАВ следует разбавлять 5—10-кратным объемом дисперсионной среды. Анализ показывает, что полученные эффекты при измельчении разных материалов с ПАВ составляют 6—30 % и более по приросту удельной поверхности. За счет ПАВ прочность измельчаемого материала может быть снижена на 50—60 %, что равносильно снижению энергозатрат на 20—30 %.

Разжижение. В ряде технологических процессов, связанных с переработкой суспензий, шликеров и паст, актуальным вопросом является снижение вязкости, повышение текучести, стабилизация реологических свойств при минимальном содержании жидкой фазы. Этот процесс называют разжижением (дифлокуляцией), достигается с помощью ПАВ-*разжижителей* и электролитов (понизителей вязкости). Снижение влагосодержания повышает плотность суспензий, что способствует получению более плотных и однородных по размерам гранул при изготовлении пресс-порошков. Разжижение улучшает процесс факелообразования при распылительной сушке, снижает энергозатраты и повышает производительность оборудования.

Механизм и кинетика действия ПАВ-разжижителей принципиально не отличается от описанных выше. Монослои ПАВ, адсорбируясь на поверхности твердых частиц в дисперсионной среде, вытесняют *адсорбционно-связанную* воду, которая переходит в свободное состояние и разжижает систему. Для разжижения применяют химические соединения с ароматической структурой, например полифенольные соединения. Это танинсодержащие продукты и производные их сульфирования, а также нафтолы. При щелочной экстракции танинсодержащего растворимого сырья конечным продуктом гидролиза является галловая и дигалловая кислоты, а также водорастворимые соли Na. Сорбируясь, они резко понижают молекулярные взаимодействия и уменьшают вязкость. Эффективны при разжижении фосфаты ряда $Na_xP_yO_z$, мочевина, тиомочевина и др. Часто разжижающее действие оказывают продукты взаимодействия (слабых химических реакций) ПАВ с дисперсной фазой, что приводит к стабилизации реологических свойств системы.

Пример разжижения нетекучей суспензии с влажностью 25,5 % рассмотрен на обожженных ферритовых порошках Mn—Zn-системы. В качестве разжижителя выбран сульфитный щелок, очищенный от солей кальция. Эффективность разжижения оценивали по изменению динамической вязкости суспензии. Влияние концентрации ПАВ на вязкость суспензии:

ПАВ, %	Вязкость, Па·с	ПАВ, %	Вязкость, Па·с
0	0,137	0,8	0,080
0,1	0,113	1	0,078
0,25	0,09	1,2	0,076
0,5	0,083	1,4	0,079

Видно, что при использовании ПАВ без изменения влагосодержания вязкость снизилась почти в два раза.

Хорошими разжижающими способностями обладают электролиты [21, 22]. С коллоидно-химической стороны процесс дифлокуляции тонкодисперсных систем состоит в обмене двухвалентных катионов *сольватного слоя* на одновалентные, в значительном увеличении при этом электрокинетического потенциала, что является причиной высвобождения связанной воды. Чем больше обменных катионов, тем больше требуется *электролита-разжижителя,* но до определенного предела (рис. 2.12). Вязкость при этом становится минимальной. Дальнейшее увеличение электролита (при неизменном количестве воды) вызывает понижение потенциала из-за увеличения диффузионного слоя; происходит сближение частиц и вязкость системы возрастает. Вязкость проходит через минимум, при котором определяется оптимальная концентрация электролита. На разжижение влияет также и анионная часть электролита. Концентрация электролита влияет и на другие химические показатели суспензии (рис. 2.13): *pH* увеличивается, т. е. среда приобретает щелочной характер, ζ — потенциал — изменяется противоположно вязкости, при этом оба показателя хорошо коррелируют.

Регулирование *pH* является эффективным методом разжижения и стабилизации водных систем. При химическом взаимодействии поверхности частиц с водой часть образующихся продуктов реакции переходит в дисперсионную среду, изменяя *pH*. На этот процесс существенно влияет введение электролитов, *pH* суспензий ZrO_2 и TiO_2 без добавок 6—7 (нейтральны); для SiO_2 4—5

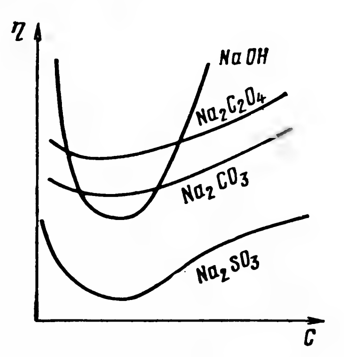


Рис. 2.12. Характер разжижения суспензии электролитами

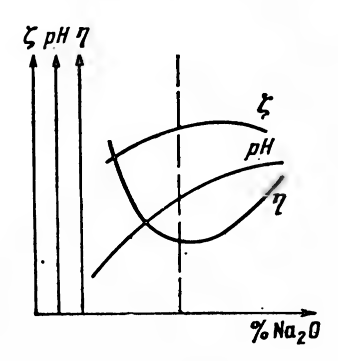


Рис. 2.13. Кинетика изменения электрохимических свойств суспензий от содержания катионов натрия

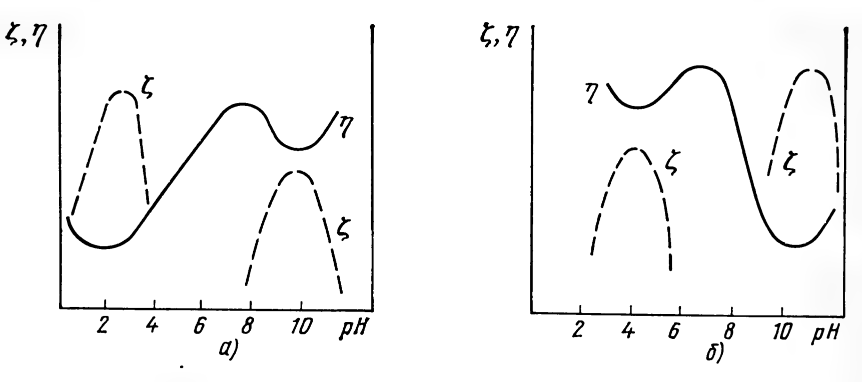


Рис. 2.14. Влияние *pH* на разжижение суспензий:
а — кислые; *б* — основные

(кислые); Al_2O_3 9 (слабоосновные); MgO 11 (основные). Определенные значения *pH* характерны и для других оксидов, хотя они и считаются практически нерастворимыми. Растворенные частицы становятся заряженными ионами, а молекулы воды поляризуются. Адсорбция соответствующих ионов на поверхности суспензированных частиц создает заряд и изменяет *pH*. В результате изменения *pH* можно наблюдать две области максимального разжижения и противоположных значений ζ — потенциала (рис. 2.14). В промежуточной области, где происходит перезарядка частиц, значение ζ снижается, а вязкость возрастает. При этом условно кислые материалы лучше разжижаются при добавке щелочи (например, NaOH), а основные — при добавке кислоты (например, HCl). Из рис. 2.15 видно наличие двух интервалов *pH* с удовлетворительными свойствами, так называемых *литейных интервалов*. В кислой среде создаются наиболее благоприятные условия, так как литейный интервал шире, а значение вязкости при той же влажности несколько ниже. Дифлокулянты снижают вязкость литейных шликеров (рис. 2.16). В нейтральной среде

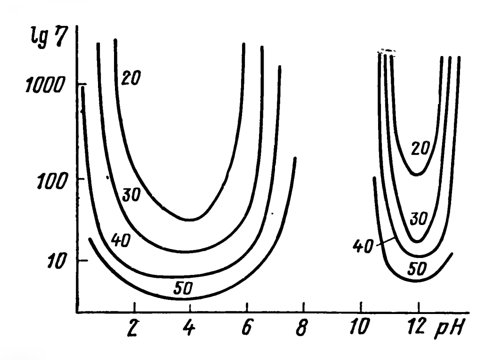


Рис. 2.15. Изменение вязкости кислых и основных суспензий в зависимости от *pH* и влажности

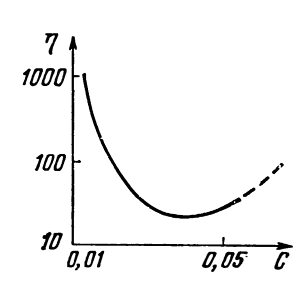


Рис. 2.16. Снижение вязкости литейных шликеров за счет дифлокулянтов

суспензия резко загустевает, даже при повышенном значении влажности литье почти невозможно. Суспензии на основе Al_2O_3 удовлетворительно дифлокулируют при значениях *pH* 3—4 и 9—10.

Стабилизация суспензии. В технологических процессах важна временна́я стабильность дисперсий. Это в первую очередь относится к реологическим характеристикам. Изучение структурообразования суспензий шихт ферритовых порошков разных химических составов показывает, что поведение их во времени различно (рис. 2.17). Марганец-цинковые (2000НМ) и никель-цинковые (600НН) композиции после незначительного тиксотропного упрочнения в течение 1—2 ч стабилизируют свои структурные характеристики. Совершенно другая картина наблюдается у MgO-содержащих ферритов (2,1 ВТ).

Из-за некоторой растворимости оксида в воде (0,007 г/л) наблюдается склонность суспензий к загустению. Исследование кинетики этого процесса показало, что через 5—6 ч после приготовления суспензия становится непригодной для распыления (рис. 2.18, кривая *1* — без ПАВ), о чем можно судить по возрастающему модулю деформации *E*. Молекулы MgO, находящиеся в растворе, взаимодействуют с водой и образуют довольно прочные связи между твердыми частицами в виде цепей OH—Mg—O—$(MgO)_n$—Mg—OH. Со временем эти цепи создают пространственный каркас и переходят в *конденсационно-кристаллизационные структуры,* проявляя вяжущие свойства MgO. Для предотвращения явления необходимо ограничение роста цепей и их взаимодействия. Это было достигнуто с помощью введения в состав суспензии 0,5—1 % лимонной кислоты $C_3H_5O(COOH)_3$ [58], которая вступает в химическое взаимодействие с гидратированной поверхностью частиц MgO и его молекулами, находящимися в растворе. Константа

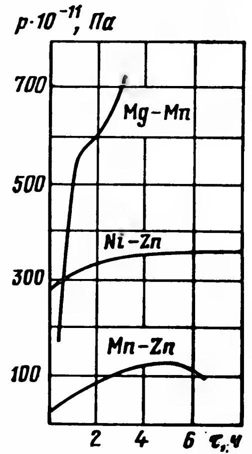


Рис. 2.17. Кинетика структурообразования суспензий ферритовых материалов

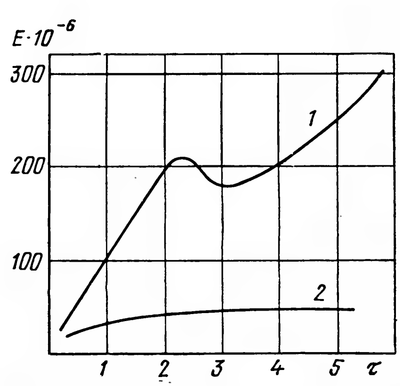


Рис. 2.18. Кинетика структурообразования суспензии MgO

диссоциации лимонной кислоты мала, поэтому реакция протекает медленно. Образующиеся продукты реакции блокируют поверхности частиц MgO и стабильность свойств системы возрастает (рис. 2.18, кривая 2 — 1 %-ная лимонная кислота), т. е. суспензия становится текучей и стабильной. Аналогичный эффект дает соляная кислота, но так как это сильная кислота, то время стабильного существования суспензии мало и неприемлемо для производственных условий.

Некоторые органические соединения с сильной полярной группой и цепочкой углеводородных атомов не адсорбируются на поверхности твердой фазы, а размещаются на поверхности раздела жидкой фазы с воздухом. Тогда в дисперсных системах происходит крайне нежелательное для технологии явление *дестабилизации суспензий — пенообразование*. Это результат того, что понижение поверхностной энергии на указанной границе больше, чем на границе раздела жидкость — твердое тело. Такое явление может иметь место, например, у поливинилового спирта при мокром смешении, измельчении и т. п., а также у некоторых ПАВ-диспергаторов. Пенистая суспензия имеет в два и более раз меньшую плотность, что ухудшает технологичность получаемых из нее пресс-порошков. Разрушить пену можно введением ПАВ-декомпенсатора (пеногасителя), например октилового спирта, сивушного масла и т. п. Октиловый спирт $CH_3(CH_2)_6CH_2OH$, не растворяясь в воде, адсорбируется на границе жидкость—воздух, вытесняет пенообразователь внутрь раствора, значительно понижая при этом прочность пленок пузырьков воздуха. Они лопаются и происходит пеногашение (концентрация пеногасителя 0,05 %).

2.5. ВЛИЯНИЕ ПАВ И ПОДОГРЕВА НА РАСПЫЛИТЕЛЬНУЮ СУШКУ

К сложностям метода распылительной сушки при получении пресс-порошков относятся: трудоемкость подбора факела распыла суспензии; налипание порошка на внутренние поверхности сушильных камер; недостаточная пластичность, малая насыпная масса пресс-порошков вследствие термического удара при сушке. Применение ПАВ и предварительного подогрева распыляемых суспензий позволяет эффективно уменьшить влияние этих недостатков.

При получении пластифицированных пресс-порошков на гранулах образуются коркообразные оболочки, которые ухудшают пластичность материала и механическую прочность отпрессованных изделий. Это следствие термического удара при превращении капли суспензии в твердую гранулу (под действием температуры сушки). Поливиниловый спирт, выполняющий роль связки, при температуре 80—100 °С (353—373 К) частично стеклуется и приводит к указанным явлениям. Для снижения степени отрицательного действия термического удара нужно снизить температуру стеклования ПВС подбором соответствующего пластификатора. Лучшим пластификатором ПВС является вода. Но ПВС под дей-

ствием температуры дегидратируется, поэтому воду надо заменить другой дисперсионной средой, которая бы подобно воде связывалась свободными гидрофильными радикалами с макромолекулами спирта, значительно ослабляя при этом взаимодействие гидроксильных групп при сушке. В качестве такой среды был выбран глицерин $C_3H_5(OH)_3$. При таком взаимодействии повышается температура дегиратации ПВС (снижается температура стеклования) и пластифицируются его прослойки между частицами порошка. Эти прослойки (микропоры) позволяют выходить влаге из глубинных слоев гранулы, одновременно увлажняя пересыхающую поверхность гранул высушиваемого материала и предотвращая отрицательное действие термического удара.

Смазывающие вещества уменьшают трение прессуемого материала с элементами пресс-форм (наружная смазка) и между частицами материала после разрушения гранул под давлением (внутренняя смазка), т. е. во время пластической деформации. Действуя вместе со связующими и пластифицирующими веществами, они уменьшают усилия прессования и распрессовки, улучшают текучесть порошка под давлением, повышают плотность, механическую прочность и стабилизируют процесс прессования. Смазки в большинстве случаев содержат длинные неполярные молекулы, которые способствуют лучшему скольжению частиц относительно друг друга. Мигрируя на поверхность, такое вещество образует промежуточный слой между частицами материала или между ними и стенкой формы. Распылительная сушка создает благоприятные условия для равномерного распределения внутренних и внешних смазок.

В качестве смазок широко применяются воскообразные вещества и парафины, различные масла, кислоты и их соли, продукты нефтехимического синтеза. Часто смазки вводят совместно с ПАВ, которые способствуют равномерному распределению первых по поверхностям частиц, например соли стеариновой кислоты, несмачиваемые водой, с веществом ОП-10. В производстве электроизоляционных материалов применяют ПАВ, растворенные в керосине. В качестве ПАВ применяют олеин, асидол-мылонафт и др. Олеин — это смесь кислот, получаемых при расщеплении жиров, а асидол-мылонафт состоит из ряда органических кислот, извлекаемых из отходов щелочной очистки соляровых дистиллатов нефти. В фарфоровую массу олеин вводят в количестве 0,4—0,6 а асидол-мылонафт 0,7—0,9%. Одно из ПАВ предварительно растворяют в 2—3 % керосина (от массы фарфора), а затем вводят в порошок. Такая комбинация является хорошей смазкой.

Изучение влияния ПВС на процесс прессования привело к выводу, что этот водорастворимый полимер способствует образованию в прессованных изделиях напряжений, ведущих к возникновению трещин. Смазочными свойствами ПВС не обладает и его нужно применять в сочетании с ПАВ. Хороший эффект дают пластификаторы ПВС, например, глицерин. Эффективность действия различных смазывающих веществ была проверена на

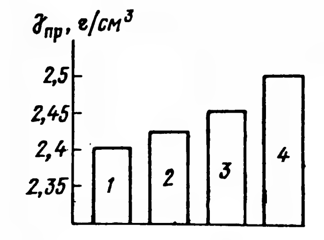


Рис. 2.19. Влияние смазок на плотность прессованных изделий при удельном давлении 120 МПа

алюмооксидном материале ВК-94 (рис. 2.19, гистограмма *1* — без смазки). В качестве смазок применены: *2* — стеарат цинка; *3* — олеиновая кислота; *4* — комплексная смазка [59]. Во всех случаях при прессовании поддерживалось постоянное удельное давление $P=120$ МПа (1,2 т/см²). Видно, что с помощью смазок можно увеличить плотность прессовок на 5—10 %.

Действенным методом совершенствования и интенсификации технологии распылительной сушки является *предварительный подогрев суспензий,* содержащих органические добавки. При повышении температуры разность парциальных давлений у поверхности распыленных капель суспензии и окружающего нагретого воздуха возрастает. При 15 °С (288 К) она составляет 1,7 КПа, а при 90 °С (363 К) — 70 КПа (соответственно 12,8 и 527,7 мм рт. ст.). Скорость испарения находится в прямой зависимости от указанной разности Δp, т. е. $dW/d\tau=a_m F_m \Delta p$, где W — количество испаряемой влаги; τ — время; a_m — коэффициент массообмена; F_m — поверхность капли. Кроме того, поверхностное натяжение воды в суспензии снижается с 0,07 до 0,06 Дж/м². Органические вещества и растворы при нагревании также подвержены изменениям. Раствор ПВС при повышении температуры с 25 (298 К) до 80 °С (353 К) снижает вязкость в три раза, а его текучесть увеличивается в 1,5—2 раза. Это изменяет структурообразование суспензий и интенсифицирует процесс сушки и образования гранул.

Суспензии Mn—Zn-ферритовых порошков с $W=32$ % при нагреве до 60 °С (333 К) снижают вязкость почти на 50%. В результате, при распылительной сушке становится возможным снизить температуру на выходе СГУ с 160—170 (433—443) до 110—130 °С (383—403 К). Это создает более мягкие режимы образования гранул, снижает степень действия термического удара, повышает пластичность и насыпную массу пресс-порошков. Влияние подогрева на реологию разных суспензий показано на рис. 2.20, где *1* — вязкость Mn—Zn-суспензий без ПАВ; *2* — текучесть алюмооксидной суспензии с сульфатным щелоком; *3* — текучесть алюмооксидной суспензии с лимонной кислотой.

В технологии распылительной сушки суспензий при использовании механических форсунок подчас очень трудно подобрать факел распыла, определяющий расход (производительность) суспензии, гранулометрический состав пресс-порошка и вписываемость распыленных потоков суспензии в сушильную камеру. Правильно подобранный факел должен иметь форму пустотелого конуса, т. е. в сечении представлять кольцо. Однако в ряде случаев, несмотря на варьирование размерами элементов форсунки, дав-

лением распыления и расхода суспензии, не представляется возможным раскрыть факел и получить заданные параметры (размеры, угол, дисперсность). Иногда отпечатки факела имеют форму сплошного круга с ореолом подвихренных капель, эллипса, подковы, интеграла, треугольника, многоконечной звезды и т. п. Причины этих явлений практически не изучены. Видимо, они обусловливаются технологическими и физико-химическими факторами, высокой вязкостью суспензий, их гидиравлическим сопротивлением, характеристиками порошков, полярностью вводимых органических добавок, конструктивными особенностями форсунок и т. п. Положительное влияние подогрева суспензий Mn—Zn-ферритов показано на рис. 2.21 при $W=30$ %, диаметре сопла 0,9 мм, давлении 0,8 МПа, расходе суспензии 35—40 л/ч. До температуры 30—35 °С (303—308 К) факел вообще не раскрывался; в диапазоне 40—50 °С (313—323 К) $\alpha=1{,}05$ рад, а отпечаток представлял собой сплошной круг. При дальнейшем повышении температуры за счет изменения реологических свойств суспензии при 80 °С (353 К) угол сужался до 0,44 рад и отпечаток факела имел форму правильного кольца. Подобную зависимость для каждого материала можно использовать в процессе регулирования факелообразования при распылительной сушке.

При регулировании процесса факелообразования эффективны ПАВ. Сульфитный щелок облегчает раскрытие факела с заданным углом, уменьшает ореол подвихренных капель. Если же в процессе работы параметры факела будут изменяться, то дополнительное введение лимонной кислоты стабилизирует их. Увеличению угла и стабильности факела способствуют карбамид, галловая кислота, низкомолекулярные спирты. При подогреве суспензии эффективность ПАВ в факелообразовании возрастает.

Предварительный подогрев суспензий улучшает материально-тепловой баланс СГУ. Расчеты показывают, что для установок

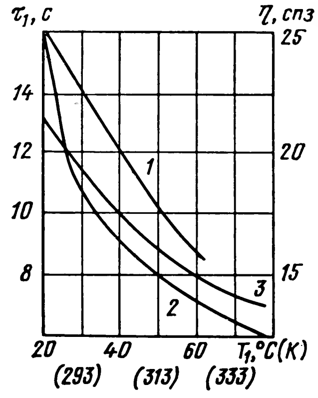


Рис. 2.20. Зависимость реологии суспензии РЭМ от температуры подогрева

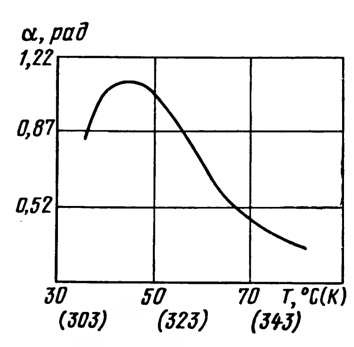


Рис. 2.21. Зависимость угла раскрытия факела распыла от температуры подогрева суспензии

производительностью до 400 кг/ч благодаря подогреву суспензии до 80—90 °С (353—363 К) можно сэкономить до 40000 кДж/ч. Это позволяет сократить расход природного газа или электроэнергии. Для подогрева можно использовать отходящие горячие газы. Нецелесообразен общий нагрев суспензии, так как он затрудняет работу насосов, манометров, запорной арматуры. Кроме того, создается повышенная температура в зоне обслуживания СГУ. Рационален локальный нагрев небольших объемов движущихся в трубопроводах суспензий непосредственно перед форсункой. Движение суспензии в этом случае предотвращает образование тиксотропных структур. Подогреватель может быть выполнен в виде змеевика, помещенного в котел с горячей водой.

Глава 3. ПОДГОТОВКА ШИХТ И ФОРМОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ

3.1. СМЕШЕНИЕ, ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ ОБЖИГ

Смешение в технологии керамических РЭМ заключается в разрушении конгломератов частиц порошков и достижении максимальной гомогенности (степени однородности распределения) шихты исходных компонентов, определяемой наибольшей поверхностью контактов между составляющими. От гомогенности шихты зависят диффузионные процессы при последующих обжигах, структурно-фазовый состав материала и электромагнитные параметры изделий.

Теоретические основы процесса смешения разработаны еще слабо, для объяснения его используют две гипотезы:

перемешивание — кинетический процесс и его можно предсказать во времени. Количественный критерий — непрерывно увеличивающаяся поверхность раздела между компонентами смеси. Соотношение этой поверхности и продолжительности ее достижения отражает кинетику процесса смешения. Эта теория не имеет экспериментального подтверждения;

процесс смешения связан с внедрением (диффузией) компонентов при непрерывном увеличении поверхности раздела между ними и носит вероятностно-статистический характер. Теория имеет экспериментальные подтверждения (1950 г., Ластовцев А. М).

Уравнение кинетики смешения имеет вид $dS/d\tau = -R(S_{max} - S)$, где S — поверхность в данный момент; τ — время смешения; R — коэффициент пропорциональности; S_{max} — максимально достижимая поверхность.

Решение этого уравнения дает *закон кинетики смешения* $S = S_{max}(1 - e^{-R\tau})$.

Контроль качества смеси можно проводить различными методами анализа: химическим, спектральным, рентгеновским, радиационным с помощью меченых атомов и др. Критерием качества

смешения служит *коэффициент неоднородности смеси* $V_н = 100\sqrt{\Sigma(C_i - C_0)^2 \times n_i/(n-1)}/C_0 = \sigma 100/C_0$, где $V_н$ — коэффициент неоднородности смеси; C_0 — заданная концентрация ключевого компонента — вещества, содержание которого в смеси минимально, по нему проводят анализ; C_i — фактическая концентрация ключевого компонента в пробах; n—общее число проб, отобранных из смеси; n_i — число проб с концентрацией C_i; σ — стандартное среднеквадратическое отклонение.

Для достоверности полученных данных по $V_н$ отбирают не менее 25 проб. Иногда для оценки шихты используют модуль смешения [23] $M = \sigma^2/\,^2_R$, где σ_R — предельно допустимое для данной смеси отклонение. Для идеального случая $M=1$. Существует косвенный (относительный) *способ оценки однородности смеси по цвету отпрессованных брикетов в сечении после излома.* По мере увеличения времени смешения $V_н$ должен стремиться к нулевому значению, однако на практике может иметь место зависимость, указанная на рис. 3.1. Такое явление объясняется *агрегацией* частиц, с учетом которой по кинетике смешения определяют оптимальное время, соответствующее τ_1.

На качество смеси влияет большое количество факторов, которые можно разделить на две группы — конструктивные и физико-механические. К первым относятся: вид смесителя; скорость перемещения рабочих органов (шнек, барабан, шары, диск, мешалка и др.); направление воздействия смешивающих органов (вверх, вниз, вправо, влево, под углом, комбинированные направления); степень заполнения смесителя (обычно 80 %). Физико-химические факторы определяются свойствами смешиваемых материалов: насыпная масса, относительная плотность, влажность, величина и форма частиц, коэффициент трения. Лучшее смешение получается при близких по размерам фракциях: крупные частицы выжимаются наверх (в этом нетрудно убедиться в опыте с солоницей), легкие фракции также стремятся наверх.

Для более качественного смешения используют водные или спиртовые суспензии. В этом случае после смешения необходима

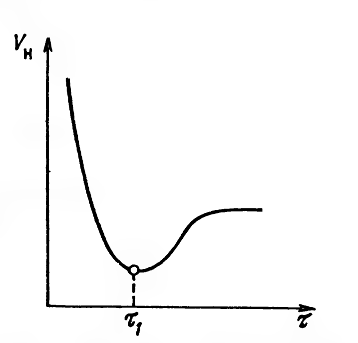


Рис. 3.1. Кинетика смешения шихт

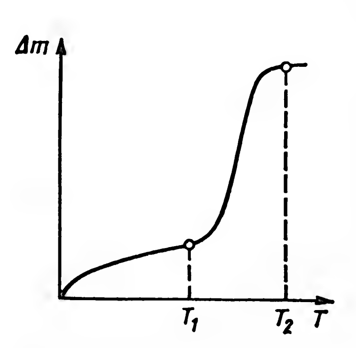


Рис. 3.2. Изменение массы шихты при предварительном обжиге

операция сушки. Часто в смеси вводят различные технологические добавки, а процесс смешения совмещают с помолом.

Применяемое для смешения порошков оборудование весьма разнообразно: бегуны; Z-образные и волчковые смесители; вибрационные и шаровые мельницы. В последнее время получили широкое применение планетарно-шнековые смесители. В результате вращения шнека вокруг собственной оси и планетарно вдоль внутренней конической поверхности материал перемещается снизу вверх и по окружности; при этом достигается коэффициент неоднородности не хуже 2—5 % (в бегунах — до 15 % и более). Для мокрого смешения применяют различные мешалки и реакторы. Из последних разработок лучшими установками для совместного смешения и помола являются аттриторы.

Предварительный обжиг позволяет повысить степень гомогенизации шихты за счет диффузионных процессов при нагревании при этом происходит частичное образование новой кристаллической решетки из смеси оксидов и уменьшение усадки материала при спекании изделий, понижение химической активности смеси. Исходные компоненты при предварительном обжиге вступают в химическое взаимодействие в твердом состоянии. При обжиге ферритов имеет место реакция ферритизации с образованием кристаллической решетки, например, типа шпинели: $MeO + Fe_2O_3 \rightarrow MeFe_2O_4$. В полупроводниковых терморезистивных составах образуется сложная композиция твердых растворов. При обжиге алундовой керамики в материале происходит превращение $\gamma = Al_2O_3 \rightarrow \alpha = Al_2O_3$.

Реакция взаимодействия в твердой фазе между оксидами начинается при $T = 0{,}5\,T_{пл}$. Поверхностное спекание может происходить при меньшей температуре. При $T = 2/3\,T_{пл}$ процесс происходит интенсивно. Время выдержки при обжиге составляет 4—6 ч. Температура начала и окончания ферритизации зависит от химического состава феррита и физико-химического состояния оксидов и находится в пределах: $T_{н.ф} = 300—600$ °C (573—873 K); $T_{к.ф} = 800—1200$ °C (1073—1473 K). Температура окончания должна быть на 100—200 °C (373—473 K) ниже температуры окончательного спекания изделий. Повышение температуры увеличивает степень ферритизации, но затрудняет спекание изделий при окончательном обжиге, так как увеличение количества шпинельной фазы сопровождается уменьшением дефектности кристаллической структуры материала и химической активности частиц. Если в состав шихты кроме оксидов входят соли, например $MnCO_3$ при оксидной технологии, то в процессе предварительного обжига происходит их диссоциация с выделением газов. По мере нагревания из материала удаляется влага и технологические добавки органических веществ, которые иногда вводят в шихту (например, ПВС для повышения прочности гранул шихты). В результате при обжиге происходит уменьшение массы материала на Δm (рис. 3.2). До T_1 удаляется влага и органика, до T_2 — газы из солей. Течение реакции в твердой фазе сильно зависит от дисперсности

частиц исходных компонентов. При предварительном обжиге шихты Mg-феррита $MgO+Fe_2O_3 \rightarrow MgFe_2O_4$ установлено, что при среднем размере частиц $d_{MgO}=0{,}03$ мм, $d_{Fe_2O_3}=0{,}05$ мм, $T_ф=700$ °C (973 K); $d_{MgO}=0{,}2$ мм, $d_{Fe_2O_3}=0{,}05$ мм, $T_ф=1000$ °C (1273 K).

Шихта может подвергаться предварительному обжигу в различных состояниях:

в виде порошка. В свободном насыпанном состоянии масса шихты имеет развитую поверхность, что обеспечивает хороший обмен с кислородом воздуха. Для такого обжига необходимы специальные дорогостоящие тигли, изготавливаемые из сплава мегапир (55 % Fe+37,5 % Cr+7,5 % Al), алунда или шамота. Недостаток — неоднородность температуры по объему порошка из-за низкой теплопроводности массы;

в брикетах. Порошок перед обжигом спрессовывается в брикеты при удельных давлениях 50—100 МПа. Подвергнутые сжатию порошки интенсивнее взаимодействуют в твердой фазе. Большое число контактов между частицами улучшает диффузионный процесс и повышает степень взаимодействия. При повышении плотности материала возможна неравномерность распределения температуры и синтезируемой структуры. При брикетировании возрастает загрузка печей и увеличивается трудоемкость технологии, так как необходимы дополнительные операции прессования и дробления обожженных брикетов в щековых дробилках или на гидравлических прессах;

в виде гранул. Перед обжигом шихту гранулируют методом распылительной сушки, иногда для этой цели получают и дробят ленту материала. При обжиге в таком состоянии сочетаются преимущества первых двух способов и получается наибольший эффект. Материал приобретает хорошую сыпучесть, что позволяет применять прогрессивные вращающиеся печи непрерывного действия. Скорость движения V материала в них определяется формулой [23] $V=4{,}2Dn(0{,}786-\varepsilon)(\operatorname{tg}\alpha/\sin\varphi)$, где D — диаметр печи (трубы) в свету; n — число оборотов в минуту; ε — коэффициент заполнения по объему; α — угол наклона печи; φ — угол взаимного трения материала.

Хорошая сыпучесть гранулированного порошка позволяет уменьшить угол φ и увеличить производительность процесса. Динамическое состояние материала в таких печах существенно интенсифицирует процесс предварительного синтеза структуры. Превосходные результаты дает предварительный обжиг гранулированной шихты в печах с виброкипящим слоем. Постоянное объемное перемешивание материала позволяет значительно сократить время и уменьшить температуру процесса. При этом резко улучшается качество материала. Недостатком обжига порошков в таких печах является дискретность процесса, но при небольших объемах производства он нивелируется. В отдельных случаях предварительный обжиг по ходу технологического процесса проводят дважды, например для СВЧ-ферритов. Это уменьшает усадку материала, улучшает распределение частиц порошка

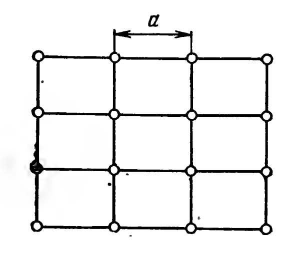
после помола и зерен в микроструктуре спеченных изделий. Но плотность в последних в значительной мере будет зависеть от режимов прессования, в то время как при однократном обжиге такой зависимости практически не наблюдается. Повторный обжиг может излишне засорить шихту.

После предварительного обжига важно оценить степень происшедших в материале превращений, от которых зависят технологичность при последующей обработке и условия окончательного синтеза материала. Для контроля степени синтеза применяют различные методы: рентгеновский, химический, магнитный, дифференциально-термический и др.

3.2. ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ

Измельчение — это один из методов увеличения активности порошков, степени гомогенности химического состава и накопления свободной поверхностной энергии, которая при дальнейшем спекании материала выступает как одна из движущих сил процесса. Сущность измельчения — в разрыве поверхностного слоя материала, частицы которого связаны поверхностной энергией, и разъединении внутренних слоев частиц, которые связаны *объемными кристаллическими силами сцепления.* При этом зарождаются и накапливаются микротрещины, микрощели, уменьшаются размеры частиц, деформируется кристаллическая решетка; рост микроискажений увеличивается при приближении к *пределу максимальной удельной поверхности* S_{max}. В результате возрастает свободная поверхностная энергия порошка. При дроблении крупных частиц (кусков) на несколько частей эта энергия по сравнению с объемными силами ничтожна; при увеличении дисперсности она сильно возрастает.

Степень искажения кристаллической решетки Δa (рис. 3.3) определяет активность порошка и может быть взята за некоторый критерий, характеризующий процесс измельчения. Области, содержащие такие искажения, имеют повышенное значение плотности дислокаций и свободной энергии. Величину накопленной энергии при размоле можно приближенно оценить по формуле $W=3(\Delta a/a)^2E$, где W — энергия микроискажений; a — параметр решетки; E — модуль упругости Юнга.



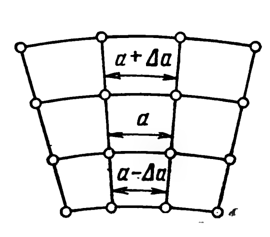


Рис. 3.3. Искажение атомных плоскостей в решетке при измельчении материала

Помол не только обеспечивает механическое измельчение частиц, но и наклепывает материал, что увеличивает в частицах структурные несовершенства и повышает общий запас избыточной свободной энергии, хотя с определенного времени помола дисперсность может не изменяться. Скорость измельчения при помоле замедляется по мере приближения размеров частиц к 1 мкм, а для частиц значительно меньших (коллоидных) процесс вообще прекращается.

На поверхностях разрыва межатомных связей некоторое время существуют свободные радикалы, которые приводят к повышению химической активности частиц и порождают обратные измельчению процессы агрегации и коагуляции [31].

В процессе измельчения на микродефектах концентрируются напряжения; при достижении значений, соответствующих какому-либо пределу прочности (разрыв, изгиб, скол и т. п.) вещества, образуются трещины и частицы разрушаются, преодолевая силы химической связи по фронту разрушения.

Энергетическое условие развития трещины: $\partial G/\partial l \geqslant \partial S/\partial l + \partial W_к/\partial l$, где G — виды энергии, ответственные за образование трещины; l—длина трещины; S—свободная поверхностная энергия осколков, образующихся при распространении трещины; $W_к$ — кинетическая энергия образующихся осколков, которая со временем помола стремится к нулю.

Работа разрушения частицы порошка складывается из следующих составляющих: $A = A_{упр} + A_{пласт} + A_S + A_к$, где $A_{упр}$, $A_{пласт}$ — работа упругой и пластической деформации; A_S — работа образования новой поверхности; $A_к$— работа на придание разделяющимся частицам кинетической энергии. Только небольшая часть затраченной при измельчении энергии 10—15 % всей работы деформации полезная, идет на увеличение удельной поверхности и поверхностной энергии твердого тела. Большая часть энергии в мелющем агрегате расходуется непроизводительно: на потери на трение; изменение упругой и пластической деформации частиц; кинетической и потенциальной энергии материала и т. п.

Формулой (законом) измельчения принято называть зависимость между дисперсностью порошка и затратами энергии $A = f(S)$, которая устанавливается экспериментально и справедлива только в области $S \leqslant 10$ м²/г. Предложено несколько законов [6, 20]: $A = kS$ — закон Риттингера для тонкого измельчения; $A = k_1 V$ — закон Кика — Кирпичева для крупного измельчения.

Ребиндер показал, что противоречия между этими законами нет. Исходя из общего уравнения работы он провел расчленение и получил $k_1 V = A_{упр} + A_{пласт}$; $kS = A_S$. Объединив законы Риттингера и Кика — Кирпичева он получил уравнение, названное *законом измельчения Ребиндера:*

$$A = A_{упр} + A_{пласт} + A_S = k_4 V + kS = k_1 V + \sigma \Delta S.$$

В формулу не входит A_k, так как характеризует тип измельчителя, а не процесс измельчения материала. Для грубой дисперсности $k_1V \gg \sigma\Delta S$, $A = k_1V$, т. е. справедлив закон Кика — Кирпичева. При обратном неравенстве получается закон Риттингера. Учитывая, что $S = d^2$, $V = d^3$ (d — размер частиц) $A = k_2d^3 + k_3d^2$. При измельчении весовой единицы материала от частиц с размером d_1 до d_2 предложено уравнение $A = K \lg(d_2/d_1) + K(1/d_1 - 1/d_2)$.

Зависимость $S = f(\tau)$ — *уравнение кинетики измельчения:*

$$dS/d\tau = -K(S_{max} - S); \; S = S_{max}(1 - e^{-K\tau}).$$

Можно воспользоваться тем же уравнением, что и при смешении, так как в принципе в процессе измельчения так же достигается приближение к максимально возможной (теоретической) S_{max}. Решение уравнения даст возможность определить время измельчения:

$$e^{-K\tau} = (S_{max} - S)/S_{max};$$
$$-K\tau + \ln S_{max} = \ln(S_{max} - S);$$
$$\tau = \ln[S_{max}/(S_{max} - S)]/K.$$

Графическое представление уравнения поясняет кинетику измельчения (рис. 3.4). Можно выделить три участка: I — прямолинейный, II — достигается наибольшая эффективность измельчения, конец второго участка соответствует оптимальному времени измельчения; III — соответствует S_{max} для данного вида измельчителя и среды.

Измельчение проводят в сухом и мокром состоянии. При *сухом помоле* по мере возрастания дисперсности порошка дробящий эффект становится все менее ощутимым, так как образующиеся тонкие частицы защищают крупные от ударов. При достижении определенной дисперсности происходят процессы агрегации и конгломерации, степень которых возрастает с увеличением S и температуры. К тому же помольный агрегат разогревается, так как при смыкании трещин на частицах поверхностная энергия переходит в тепло. Перед сухим помолом целесообразно порошок просушивать, поскольку влага в небольшом количестве способствует указанным выше процессам.

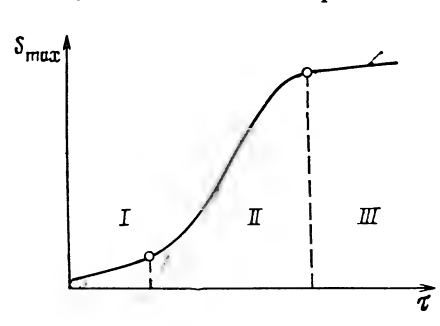
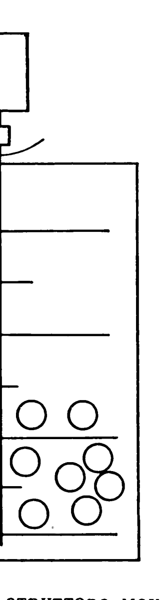


Рис. 3.4. Кинетика измельчения

Измельчение и разрушение твердых тел в значительной степени определяется природой среды, в которой осуществляется помол. Эффективность измельчения возрастает при *мокром помоле* (в виде суспензии). Отношение «твердая фаза/жидкость» принимается в пределах (1—2)/(1—6). Жидкость оказывает расклинивающее действие в дефектах кристаллов и препятствует слипанию трещин. Этому способствуют и



атриттора мок-
омола

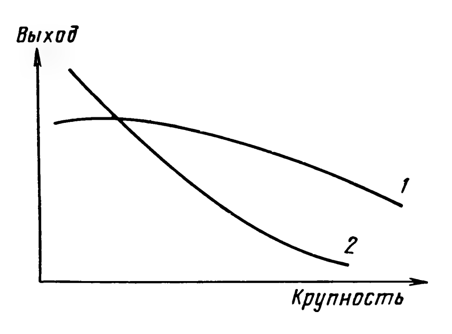


Рис. 3.6. Помольная характеристика материала

капиллярные силы. В качестве сред для помола применяют воду и органические вещества. Последние — это спирты, керосин, бензин, толуол — применяются лишь в исключительных случаях, так как они дороги и не всегда
з-за токсичности и пожароопасности. Известны слу-
ния газовых сред при помоле. При мокром измельче-
дает *эффект истирания частиц* между мелющими те-
буется большая масса, а нужна большая поверхность.
м мокрого помола является лучшее распределение
змерам. Особое место в измельчении занимают ПАВ
щего типа.

ть материал до частиц заданного размера можно
ием, раскалыванием, разламыванием, истиранием,
азличной комбинацией этих действий. Они лежат в
боты разных мельниц и помольных агрегатов. Обо-
ля измельчения очень разнообразно по конструкции и
льчения.

нее время для измельчения РЭМ используют помоль-
ы — *атритторы*. В принципе это тоже шаровые мель-
тикального исполнения и с принудительным переме-
ров в горизонтальной и вертикальной плоскостях
Разработаны конструкции атритторов сухого помола
ированным отбором фракций порошков по размерам.
аниями установлено, что при сухом помоле в местах
аров при ударах возникают удельные давления до
а площадях 10^{-3}—10^{-5} см^2, что приводит к локаль-
ению температуры до 1000 °С (1273 К). Время при
яет примерно 10^{-4} с, и сильного разогрева порошка
ит. В таких условиях возможны локальные превра-

щения в структурно-фазовом составе материала, например образование феррита из смеси оксидов [1].

Для контроля степени измельчения используют показатели удельной поверхности и размеров частиц с их гранулометрическим распределением. В производственных условиях первый показатель используется чаще. Гранулометрический состав измельченного материала — это *помольная характеристика* (рис. 3.6). Кривая *1* показывает относительное преобладание крупных частиц, *2* — мелких. В большинстве случаев функции распределения по фракциям не укладываются в закон нормального распределения Гаусса.

3.3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПРЕСС-ПОРОШКОВ

При прессовании изделий порошок должен обладать пластичностью, под которой понимают свойство структурированных систем из твердой и жидкой фаз принимать под влиянием внешнего усилия желаемую форму и сохранять ее после прекращения воздействия или уменьшения его до значения ниже предела текучести. Порошки оксидных РЭМ, находясь после обжига и помола в мелкодисперсном состоянии, несыпучи и непластичны. При засыпке в пресс-формы они образуют полости, арки, своды, мостики, которые могут привести к появлению трещин, расслоений в заготовках в результате сжатия заключенного в массе воздуха и упругого расширения частиц после снятия давления в заготовках. К тому же заготовки будут обладать низкой механической прочностью, что затруднит их выгрузку из пресс-формы, транспортировку, укладку на обжиг и т. п.

Классические керамические смеси на основе фарфора, стеатита обладают природной пластичностью, так как содержат в своем составе глинистые материалы, на поверхности которых находятся крепко связанные силами адсорбции *слои ориентированных молекул воды*. Непластичные по природе порошковые смеси РЭМ требуют добавления связующих, пластифицирующих и смазывающих веществ для изготовления упрочненных заготовок различных форм и размеров. Количества добавок зависит от способа формования. На свойства изделий, формуемых из порошков, большое влияние оказывают процессы возникновения и роста *контактной поверхности*. Введение технологических добавок облегчает процессы пластической деформации порошков, позволяет увеличить плотность их укладки и механическую прочность изделий. При полусухом прессовании порошки гранулируют, литье — приготавливают шликер, экструзии — пасту.

Технологические добавки должны удовлетворять следующим требованиям:

быть органического происхождения, исключающего засорение материала;

адсорбироваться и придавать пластичность массе, иметь хорошую смачиваемость;

придавать формованным изделиям достаточную механическую прочность (до спекания);

разлагаться и обладать летучестью при температурах 200—600 °C (473—873 K);

быть химически нейтральными к порошкам и материалам пресс-форм (не прилипать);

не образовывать зольного остатка и неорганических примесей;

достигать эффекта при минимальных количествах;

иметь невысокую стоимость.

Гранулирование — это операция, придающая веществу, порошку (суспензии), формы гранул (зерен) приблизительно одинаковых размеров. Перед гранулированием порошок перемешивают со связующими и другими добавками. Известно применение таких веществ, как эфиры целлюлозы, декстрин, искусственные воски, полиэтиленгликоли (карбоваксы), смолы и смольные эмульсии, акрилаты, пшеничная мука, керосин и др. Наибольшее применение в СССР и за рубежом для приготовления пресс-порошков нашел поливиниловый спирт $[—CH_2CH(OH)—]_n$, который является высокомолекулярным полимером, растворимым в воде и не растворимым в органических веществах. В порошок он вводится в виде 10 (15) %-ного водного раствора в количестве 10 % массы порошка (1 % в пересчете на сухой продукт).

Механизм связывания порошков раствором ПВС состоит в образовании большого количества водородных связей с поверхностями кристаллических частиц, а также между собственными макромолекулами. Образуется довольно прочная коагуляционная структура, в которой между твердыми частицами находятся тонкие прослойки раствора спирта, которые как бы склеивают их друг с другом. Данное объяснение построено на основе *пачечной структуры полимеров.* Структурообразование в присутствии наполнителя (порошка) происходит при взаимодействии пачек макромолекул со свободными гидроксильными группами на поверхности твердых частиц, которые, очевидно, сильнее, чем взаимодействие макромолекул внутри пачек [28, 30, 34, 35].

Из множества методов гранулирования в производстве керамических РЭМ наибольшее применение получили традиционные *методы просеивания и протирки через металлические сита с ячейками 0,3—1 мм.* В первом случае через сита просеивается пластифицированная масса порошка, во втором — протираются отпрессованные брикеты. Получаемые гранулы — это рыхлые конгломераты неопределенной формы с непостоянными и низкими физико-механическими характеристиками, с большим количеством *пыльных фракций,* затрудняющих процесс прессования. Такие пресс-порошки требуют подсушки (естественной или искусственной). Для этого необходимы специальные стеллажи, дополнительные площади и удлинение технологического процесса.

Для получения *пластифицированных пресс-порошков* широко используется метод распылительной сушки суспензий. Сферичес-

кая форма гранул, их гладкая поверхность, широкий спектр гранулометрического состава, повышенные значения насыпной массы, сыпучести, пластичности и т. д. повышают технологичность пресс-порошка при формовании заготовок, что позволяет увеличить точность геометрических размеров (классность) изделий, плотность структуры, износостойкость пресс-оснастки и т. п. Регулируя состав суспензий и режимы распылительной сушки можно эффективно управлять свойствами пресс-порошков. Следует отметить особенности и некоторые закономерности, присущие любым керамическим материалам при получении из них пресс-порошков с комплексом технологических добавок.

Метод сушки распылением при получении пресс-порошков в отличие от традиционных методов просеивания и протирки пластифицированных масс через металлические сита имеет две принципиальные особенности. Во-первых, образование твердых гранул происходит из капель суспензии; во-вторых, процесс формирования макроструктуры гранул — при нагревании. Термический удар может вызвать коркообразование на гранулах с потерей пластичности, нарушение их формы, что осложняет прессование изделий.

Гранулометрический состав пресс-порошков определяет сыпучие свойства и плотность засыпки в пресс-форму. Если частицы одного размера, то наблюдается беспорядочная упаковка, которая обусловливает около 40 % пористости. При введении более мелких частиц промежутки заполнятся и плотность упаковки возрастет. На практике значительного уменьшения пористости достичь не удается, так как нельзя получить совершенного распределения фракций. При смешении частиц двух размеров были получены следующие результаты. Минимум пористости имеет место в массе, содержащей около 70 % грубой фракции. При смешении трех фракций можно достичь пористости около 25 %. Пористость упаковки частиц равна усадке материала при спекании при получении полностью уплотненной керамики (25—40 % объемных равно 8—13 % линейных). Наилучшим образом отвечают требованиям прессования пресс-порошки, полученные распылительной сушкой суспензий.

3.4. ПРЕССОВАНИЕ

Формование заключается в придании заготовке из порошка формы, размеров, плотности и механической прочности, необходимых для последующего изготовления изделий. Понимание процессов формования необходимо для правильного выбора методов изготовления заготовок и проектирования соответствующей оснастки, так как они оказывают существенное влияние на свойства изготавливаемых изделий.

На процесс формования влияет множество факторов: способ, удельное давление, концентрация связок, размер, состояние поверхности и форма зерен порошков; гранулометрический состав,

наличие смазок, состояние стенок форм и т. п. В зависимости от метода формования состав масс может быть очень сложным.

Известны различные способы формования изделий и полуфабрикатов из порошков: прессование в металлических или твердосплавных формах (холодное, полусухое прессование); пластическое формование (литье в формы или в кокиль), горячее литье под давлением; мундштучное прессование (экструзия или протяжка); горячее прессование; изостатическое (объемное) прессование; вибрационное уплотнение; вибрационное литье с прокаткой; прокатка ленты с вырубкой изделий; прессование взрывом; электрофоретическое формование (осаждение частиц на электроде под током); выдувание; получение пленок распылением, испарением, эпитаксией и др. При выборе того или иного способа формования необходимо руководствоваться следующими основными факторами (показателями): конфигурацией и размерами изделий, требуемой плотностью структуры, точностью размеров изделий, составом и свойствами материалов, масштабом производства, экономическими показателями.

Прессование — доминирующий метод формования изделий в производстве РЭМ. Принципиальная схема кинетики прессования представлена на рис. 3.7. В процессе можно выделить три стадии. На I стадии приложения давления P происходит укладка частиц, нарастание контактов, удаление воздуха, разрушение мостиков, арок, интенсивное перемещение частиц в направлении приложения усилия (в меньшей степени — в поперечном направлении). Заполняются поры, и частицы занимают устойчивое положение. В результате увеличения суммарной контактной поверхности частицы приобретают механическое сцепление. С дальнейшим увеличением P (II участок) нарастание плотности происходит из-за деформации частиц в области контактов. Этот участок представляет собой упругую деформацию. При выпрессовке в этой области давлений изделия сохраняют размеры. При чрезмерном давлении (III участок) происходит хрупкое разрушение или пластическое течение материала. При выпрессовке в результате упругого последствия изделия увеличивают размеры на 0,5—1 %. Причины расширения: упругость (особенно при деформации изгиба неизо-

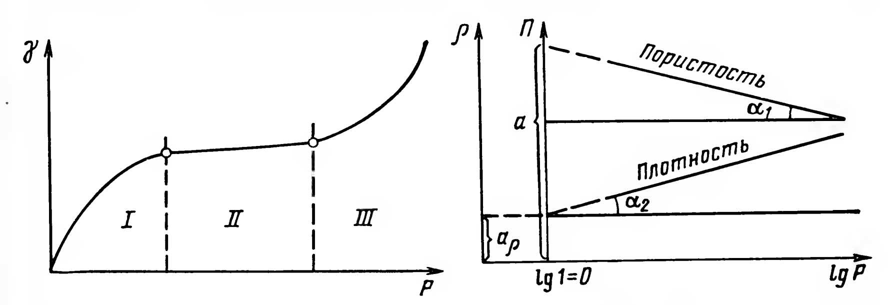


Рис. 3.7. Кинетика уплотнения при прессовании

Рис. 3.8. Пояснения к уравнениям прессования

метрических частиц); растягивающие напряжения, создаваемые запрессованным воздухом; расклинивающий эффект жидкости, вытесненной в крупные поры и возвращающейся после снятия давления в межчастичные прослойки под влиянием поверхностных сил.

Основное теоретическое уравнение прессования, выражающее зависимость между давлением P, относительным объемом прессованного изделия β и свойствами прессуемого материала m, — это приведенный закон Гука $\lg P = -m \lg \beta + \lg P_{max}$, где m — постоянная величина, учитывающая природу и свойства прессуемого материала: чем она больше, тем лучше прессуемость; ее называют показателем прессования, за который можно принять, например, насыпную массу, пластичность пресс-порошка и др.; $\beta = \gamma / d$ при $P_{max} \beta \to 1$; γ и d — соответственно плотности прессованных изделий и материала.

Установлено множество эмпирических уравнений, которые являются удовлетворительными на практике для конкретных материалов. Для керамических РЭМ наиболее приемлемыми являются уравнения А. С. Бережного [22]: $П = a - b \lg P_{уд}$; $\rho = a_\rho + b_\rho \lg P_{уд}$; $a_\rho = (1 - a/100)\gamma_{тв}$; $b_\rho = b\gamma_{тв}/100$, где $П$ — пористость; a и b — постоянные величины (из опытов для разных материалов установлено $a = 25$—70; $b = 3$—10); ρ и $\gamma_{тв}$ — соответственно кажущаяся плотность и удельная масса. Физический смысл уравнений и входящих величин виден из рис. 3.8. Для определения a и b в каждом конкретном случае в опытном порядке прессуют одну и ту же массу при двух различных давлениях, существенно различающихся (обычно в соотношении 1:5). Определив пористость изделий и подставив значения удельного давления, решают систему уравнений и находят значения постоянных для данного материала.

При прессовании из-за трения по высоте прессуемого столба порошка появляется неодородность распределения давления и плотности (пористости). Такое распределение по вертикали в случае одностороннего прессования подчиняется уравнению Баландина [11, 23] $P_h = P_0 \exp(-Rh/R_г) = P_0\, e^{-R(h/R_г)}$, где P_h—давление на расстоянии h от плоскости приложения давления (для нижнего края в пределе h равно высоте прессованного изделия); P_0 — давление в плоскости приложения; $R_г$ — гидравлический радиус прессованного изделия, равный отношению площади сечения к периметру (для круглого сечения — радиус окружности, характеризует линейные размеры сечения применительно к процессу внешнего трения); $R = f' \operatorname{tg}^2(45 - \varphi/2)$, где φ — угол естественного откоса или внутреннего трения пресс-порошка, R — величина, представляющая собой произведение коэффициента бокового распора на коэффициент внешнего трения f' массы о стенки формы (для стали $f' = 1{,}3$).

Из анализа уравнений видно, что при стабильных свойствах прессуемого материала перепад давлений зависит от соотношения $h/R_г$. Решая систему уравнений

$$\left.\begin{aligned} P_h &= P_0 \exp(-Rh/R_г); \\ \rho &= a_\rho + b_\rho \lg P, \end{aligned}\right\}$$

получаем *уравнение распределения пористости по высоте заготовки* $П_h = П + Ch/R_г$, где $П$ — истинная пористость в плоскостях приложения давления и на расстоянии h; C — постоянная, характеризующая пластические свойства пресс-порошка. Уравнение справедливо для $h/R_г \leqslant 6$ и показывает линейную зависимость пористости от h, а при изменении формы изделия — от $h/R_г$.

Трение порошка вызывает потери прессового усилия (рис. 3.9). Сила трения $T = Nf$, где N — нормальное давление на стенку формы, вызываемое боковым распором массы порошка при сжатии; $N = P\eta$, где η — коэффициент бокового распора, который определяется экспериментально. Удельное давление на боковые стенки $q = \eta p$, где P и p — соответственно усилие и удельное давление прессования. Тогда $T = f\eta phl$, где h и l — соответственно высота и периметр боковой поверхности прессованного изделия. В результате потерь давления может быть уменьшена плотность по высоте изделия до 10 %. Здесь эффективны смазки. Было проведено исследование распределения пористости по высоте прямоугольной заготовки h от плоскости приложения усилия; на рис. 3.10 показано распределение пористости: на угловых участках (1) в середине боковых поверхностей (2) и в центральной части (3). Видно, что в центральной части заготовки разброс уменьшается, так как влияние трения затухает. Причинами неравномерности плотности могут быть также неравномерная засыпка пресс-порошка в форму, неравновысотное сечение заготовки и т. п.

Процесс прессования состоит из четырех операций.

Расчет навески и дозировка пресс-порошка. Навеску рассчитывают по формуле $F = Vd_к\theta k_1 k_2$, где V — объем спеченного изделия; $d_к$ — удельная плотность материала; $\theta = 1 - П/100$ — относительная плотность изделия с учетом пористости $П$; $k_1 = 1{,}005$—$1{,}01$ — коэффициент, учитывающий потери порошка при прессовании и зависящий от точности изготовления формы; $k_2 = 1{,}01$—$1{,}03$ — коэффициент, учитывающий потери при спекании в результате выгорания добавок и примесей.

Для крупных изделий применяют весовое дозирование и прессование ведут до заданного давления. При автоматическом прессовании дозирование объемное и прессование ведут до упора прессующего пуансона.

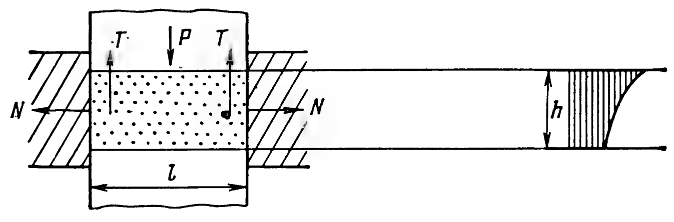
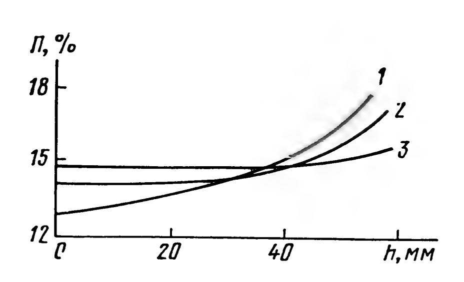
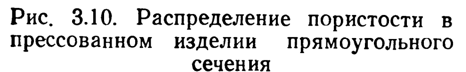


Рис. 3.9. Распределение усилий при прессовании




Рис. 3.10. Распределение пористости в прессованном изделии прямоугольного сечения

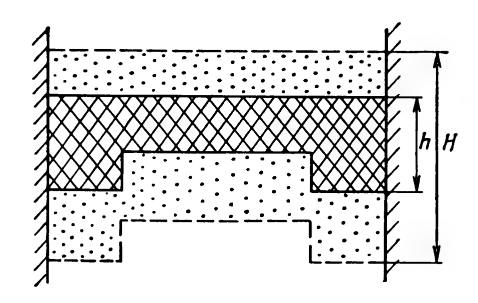


Рис. 3.11. Схема уплотнения порошка в пресс-форме

Засыпка порошка в форму (матрицу). Высота загрузочной камеры рассчитывается по формуле $H = \gamma_0/\gamma_п h$, где γ_0 и $\gamma_п$ — соответственно кажущаяся плотность прессованного изделия и насыпная масса пресс-порошка; h — высота прессуемого изделия (рис. 3.11).

Упрессовка материала определяется по формуле $K_{сж} = \gamma_0/\gamma_п = H/h = 1 + \Delta/h$, $\Delta = H - h$.

Прессование заготовки при заданном удельном давлении, которое, как правило, подбирают экспериментально. Оно должно быть примерно на 20 % меньше, чем давление образования трещин на заготовках. По кинетике уплотнения (рис. 3.7) оно не должно выходить за пределы второй области. Для различных РЭМ удельное давление составляет 100—600 МПа, для ферритов 150—200 МПа.

Выпрессовка производится при давлениях, на 20—35 % меньших давления прессования. При выталкивании заготовки из матрицы имеют место два противоположных процесса: расширение материала ΔD и сжимание его матрицей Δd. В результате появляется деформация разрушения $Э = \Delta D + \Delta d$. Экспериментально установлено, что при прессовании порошка железа трещины, расслоения наблюдались при $Э = 0{,}364$ %, а при собственной деформации брикета $\Delta D = 0{,}24$ %.

Главное требование к прессованию — обеспечение заданных размеров готовых деталей с учетом усадки при обжиге. В каждом конкретном случае экспериментально подбирают пресс-формы с соответствующим коэффициентом усадки. На практике для каждого изделия должны быть наборы пресс-форм с различными коэффициентами усадки.

Неравномерность плотности из-за трения наблюдается и в горизонтальных сечениях. Степень сжатия очень велика на участках, прилегающих к стенкам формы (особенно со стороны подачи давления, минимальна — на противоположной стороне). В радиальном направлении неравномерность распределения давления максимальна на участках, соприкасающихся со стенками формы. Плотность прессованных изделий в верхних горизонтальных сече-

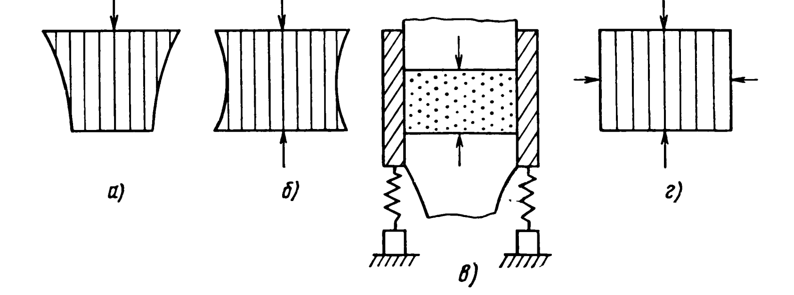


Рис. 3.12. Эпюры распределения давления при разных схемах прессования:
а — одностороннее; *б* — двухстороннее; *в* — схема прессования с плавающей матрицей; *г* — изостатическое

ниях уменьшается к центру, в нижних — наоборот, у стенок плотность меньше, чем в центре.

Режимы прессования определяются удельным давлением; направлением действия усилия прессования; порядком приложения давления (непрерывный, ступенчатый); скоростью нарастания давления; временем выдержки под давлением; температурой прессования, конструкциями пресс-форм, технологическими характеристиками пресс-порошков и др. Распределение давления по объему прессуемой заготовки (эпюры) улучшается при двухстороннем и особенно *изостатическом прессовании* (рис. 3.12). *Двустороннее прессование* можно осуществить или одновременным ходом верхнего и нижнего пуансонов пресса или по принципу плавающей матрицы. Применение изостатического прессования позволяет достичь высокой однородности плотности по всему объему формуемой заготовки. На рис. 3.13 показана схема изостатического прессования, здесь: *2*—матрица; *5*—подставка; *1*— пуансон; *3*— резиновая оболочка; *4* — изделие. В изостатах за счет эластичных, жидких или газовых сред давление подается равномерно по всему объему сжимаемой массы, но при этом мала точность размеров изготовленных изделий.

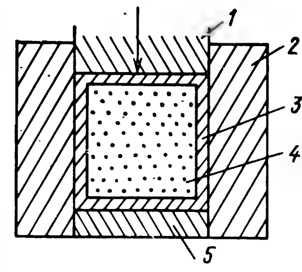


Рис. 3.13. Схема изостатического прессования в эластичных оболочках

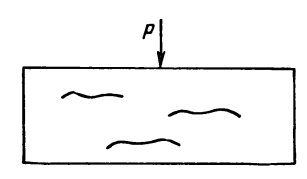


Рис. 3.14. Схема трещин при перепрессовке

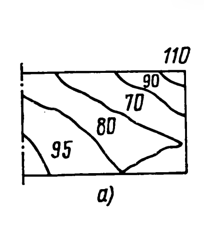
Основной дефект при прессовании (особенно автоматическом) — трещины (рис. 3.14), которые в основном проявляются при спекании во время физико-химических и структурно-фазовых превращений в материале. Причины трещинообразования очень разнообразны: перепрессовка в результате чрезмерного удельного давления, неравномерность плотности и влажности в прессовке, этот дефект наиболее широко проявляется в изделиях сложной формы с четко выраженными переходами сечений и углами; износ пресс-формы (повышенная шероховатость, отслоение хромового покрытия); захват и сжатие воздуха; большое трение между порошком и матрицей; неправильное извлечение заготовки (перекос), изгиб прессующего пуансона и др.

При существенных соотношениях высоты заготовки L к ее диаметру D ($L/D > 0{,}3$—$0{,}4$) имеет место большой разброс плотности (рис. 3.15). Сложно, а в ряде случаев и невозможно получить заготовки сложной конфигурации. Стоимость пресс-оснастки высокая, а из-за больших удельных давлений износостойкость ее низкая.

Для технологической оценки отпрессованных заготовок используют показатели: кажущаяся плотность, степень ее однородности по объему заготовки, механическая прочность и др.

Преимущество прессования заключается прежде всего в простоте процесса, что обусловило ему доминирующую роль в производстве РЭМ. Процесс прессования легко механизируется и автоматизируется, включая засыпку пресс-порошка в пресс-форму и удаление отформованных заготовок из зоны прессования. Производительность на однопозиционных прессах-автоматах может быть доведена до 2500 шт./ч и более. На многопозиционных прессах типа роторных съем продукции можно увеличить в несколько раз. Прессование дает возможность высокой воспроизводимости размеров изделий, при этом расход пластификатора минимальный (1—1,5 %) по сравнению с другими способами.

Отпрессованное изделие — это система, состоящая из трех агрегатных состояний; основной объем занимает твердая масса формируемого материала. В ее состав вводится комплекс технологических добавок — связка, пластификатор, смазка, ПАВ (в жидком состоянии). Если даже вода не вводится в состав массы порошка, то органические вещества могут адсорбировать влагу из воздуха до 1,5% мас. Следовательно, в изделии имеется жидкая фаза. При прессовании в массу порошка захватывается



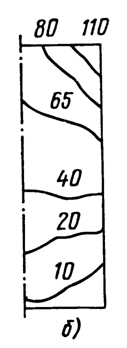


Рис. 3.15. Распределение давления прессования в изделиях с разными геометрическими размерами
а — $L/D = 0{,}42$; *б* — $L/D = 1{,}66$

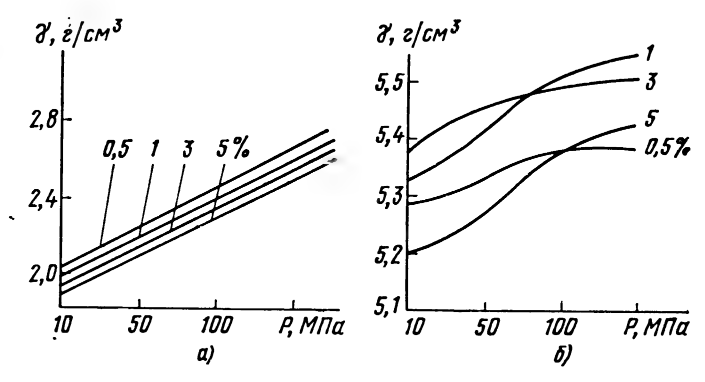


Рис. 3.16. Зависимости плотностей от процента связки:
а — отпрессованных; *б* — спеченных изделий

воздух, который присутствует в изделии в виде пор (газовая фаза). При термообработке (сушка, спекание) влага и органические соединения удаляются и пористость возрастает. В технологических расчетах иногда учитывают только основную твердую фазу, так как все добавки при спекании выгорают.

Если содержание связки обозначить b, а воды — h, то относительная плотность заготовки определится из уравнения $\gamma'=\gamma(1-h)(1-b)$. Для увеличения плотности прессованных изделий целесообразно уменьшать количество добавок до определенного предела, ниже которого ослабляются силы сцепления и затрудняется получение прочных заготовок. Пример влияния количества ПВС на плотность прессовок и спеченных изделий из $BaTiO_3$ при различных удельных давлениях прессования показан на рис. 3.16 (цифры у кривых показывают содержание ПВС). Разная плотность прессованных изделий обусловливает разные плотности и после спекания. Оптимальное содержание связки в данном случае составляет 1 %. Чем сложнее форма изделия, тем больше неравномерность в распределении плотности.

Можно применить такое удельное давление прессования, что произойдет разогрев материала и начнется *бездиффузионный процесс его синтеза без спекания,* что приблизит плотность прессовки к плотности обожженного материала [2]. Удельные давления 10—100 ГПа по энергии соответствуют температурам выше 1000 °C (1273 K). Если техника сверхвысоких давлений позволит обеспечить технологию соответствующим оборудованием для получения сверхплотных прессованных изделий, то вполне возможна коренная модернизация производства керамических материалов. Первые опытные данные уже есть.

3.5. ПЛАСТИЧНОЕ ФОРМОВАНИЕ

Изделия с большим соотношением длины к поперечным размерам, сложной формы, длинномерные и ажурные заготовки, пле-

ночные композиции и т. п. изготавливаются методами пластичного формования [1, 20, 32]: литье шликера, горячее литье под давлением, экструзия, получение лент и пленок и др. Некоторые из этих методов иногда совмещают, например литье пленок с подпрессовкой. Общая схема таких прессов показана на рис. 3.17.

Для пластического формования приготавливают шликеры, пасты (суспензии), которые представляют собой смеси дисперсной фазы с комплексом различных веществ, объединяемых общим названием *платификатор* или связка. Шликер, паста — это устойчивые дисперсные системы, способные изменять агрегатные состояния от жидкого до твердого. Четкая терминология и определение пластификатора не установлены.

В керамической технологии пластификатор — это смесь веществ, образующих жидкую вязкую фазу дисперсных систем формовочного материала и придающих массе требуемые технологические свойства. Пластификатор может состоять из одного вещества, выполняющего различные функции, или из ряда веществ, имеющих разные свойства и назначение — пластификатор (связка), смазка, растворитель, ПАВ и т. п. В химической технологии, например в производстве полимеров и пластмасс, пластификатор — это вещество, применяемое для модифицирования органических связующих для сохранения их структурных свойств при температурных воздействиях и облегчения формуемости материала. Действие пластификатора всегда выражается в понижении *температуры стеклования* полимера. Ввести единую формулировку термина «пластификатор», очевидно, весьма сложно.

По химической природе пластификаторами могут быть водные органические и неорганические, неводные органические и комплексные материалы: вода, спирты, полимеры, каучук, масла, парафины, воски, твердые жиры, смолы, кремнийорганика и т. п. Некоторые из них являются ПАВ — одновременно позволяют регулировать различные физико-химические, реологические и техно-

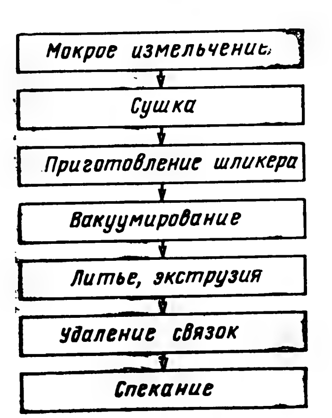


Рис. 3.17. Схема технологического процесса при пластическом формовании изделий из порошков

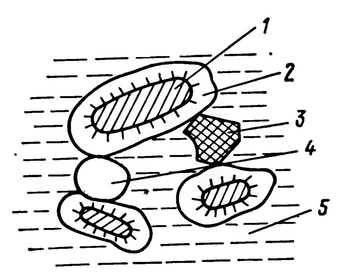


Рис. 3.18. Схема строения водного керамического шликера

логические характеристики дисперсных систем. Выбор веществ обусловливается требованиями обеспечения хорошей текучести массы и максимальной плотности упаковки твердых частиц при минимальном содержании пластификатора. Это может быть достигнуто при наименьшей толщине жидких прослоек между твердыми частицами. Кроме того, выбранные вещества должны придавать сформованному изделию достаточную механическую прочность, минимальную усадку, не быть токсичными и дорогостоящими.

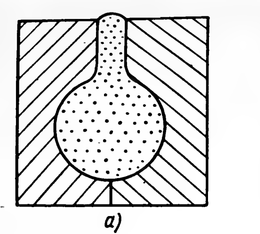
Шликер представляет собой коллоидно-химическую систему, гетерогенную, в которой между твердыми и жидкими фазами имеется поверхность раздела. Пример строения водного шликера показан на рис. 3.18: *1* — частица порошка; *2* — связанная вода; *3* — инертный материал включения; *4* — пора; *5* — свободная вода. В результате взаимодействия на поверхности раздела частица — пластификатор вокруг частиц образуются развитые *ионные слои* и *сольватные оболочки,* которые создают пространственную *коагуляционную структуру* определенной прочности, характеризуемой вязкостью, которая является функцией взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Прочность таких структур невелика, поэтому при формовании изделий не нужны большие давления; при определенной консистентности масса может течь под собственной тяжестью. Под действием приложенного напряжения такие структуры разрушаются, т. е. не обладают постоянной вязкостью *(неньютоновские жидкости)*.

К недостаткам пластических методов формования следует отнести возможность образования воздушных включений (поры, флокены, полости). Для исключения этого в технологический процесс вводят операцию вакуумирования формовочных масс.

Наиболее старым способом пластичного формования является **литье в гипсовые формы водных шликеров.** После заливки в форму масса обезвоживается за счет поглощения воды гипсом:

$$CaSO_4 \cdot 2(0{,}5H_2O) + H_2O = CaSO_4 + 2H_2O.$$

После просушки форма приходит в начальное состояние. Литье можно осуществлять в пористых и бумажных формах. При заливке шликера в форму начинается всасывание жидкости в материал и твердая фаза, принесенная потоками к стенкам, отлагается на них в виде корочки, толщина которой увеличивается со временем. После получения нужной толщины изделия остаток шликера сливают и сушат изделие вместе с формой. Это — *сливной метод* (рис. 3.19). Так же можно получать полые изделия, в том числе шаровой формы (практически единственный метод). Если не делать слива шликера, то получают сплошные изделия *(наливной метод)*. При сушке в результате усадки материал отстает от стенок и изделие легко извлекается при разборке формы. В случае сцепления массы с формой применяют смазки. Требования, которым должен удовлетворять шликер, довольно противоречивы: низкая вязкость, малая скорость оседания и расслоения частиц, от-



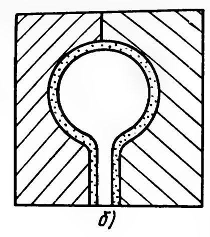


Рис. 3.19. Получение литых полых изделий:
а — после заливки; *б* — после слива

сутствие пены и включений, удовлетворительная скорость заполнения, низкая усадка при сушке, высокая чистота поверхностей форм, быстрое высвобождение литых изделий из форм, высокая прочность изделий в высушенном состоянии и т. п. Целесообразно применение частиц твердой фазы с размером $\leqslant 0,5$ мкм с хорошим распределением гранулометрического состава. Составы, близкие к *монодисперсности,* образуют высоковязкие шликеры, которые дают высокую усадку и низкую прочность изделий. Метод прост и в этом его достоинство, но у него невысокая производительность, сложно извлечение изделий из форм, низкая механическая прочность отливок, но литье имеет большие перспективы для получения плотных изделий сложной конфигурации.

Горячее литье под давлением в технологии РЭМ стало применяться сравнительно недавно. Основная особенность — получение шликерных композиций в текучем маловязком состоянии с помощью подогрева до температур, вызывающих плавление твердой технологической связки. По молекулярному строению связующие вещества могут быть термопластичными и термореактивными. *Метод литья на термопластичной основе* разработан в СССР. В качестве связки в основном применяют парафин—это углеводороды ряда C_nH_{2n+2}, где $n=19$—35 с добавлением до 5 % масел. Существуют две группы твердого парафина: *спичечный* $T_{пл}=45$—50 °С (318—323 К) и содержание масла до 5 % и *свечный* — $T_{пл}=53$—54 °С (326—327 К) масла до 1 %. Затвердевание сформованных изделий осуществляется при естественном охлаждении. При последующей термообработке изделий происходит вновь размягчение массы, это требует определенных мер предосторожности для исключения деформации отливок. *Метод на термореактивной основе* (для связок используют смолы) имеет более высокую температуру плавления 150—200 °С (423—473 К). Отвердение происходит при нагреве до температур, обеспечивающих явления конденсации и полимеризации, и процесс этот необратим.

Недостаточная смачиваемость парафина не позволяет неполярным молекулам углеводородов существенно адсорбироваться поверхностями твердых частиц, имеющих ионное строение, так как они не создают ориентированных сольватных оболочек, предотвращающих агрегацию. Поэтому в состав парафина добавляют ПАВ, которые и адсорбируются на частицах. Полярные группы ориентируются к поверхностям частиц, а направленные наружу неполярные радикалы взаимодействуют с парафином. При этом важно, чтобы концентрация ПАВ соответствовала мономолеку-

лярному слою. В качестве ПАВ используют олеиновую и стеариновую кислоты, пчелиный воск, церезин и др. Хорошие результаты дают комбинации олеиновой кислоты и пчелиного воска в концентрации 0,3—1,5 % к массе порошка, хотя расчетное количество составляет 0,05—0,2 %. Значительная часть ПАВ остается в объеме парафина, снижая его вязкость. В производстве ферритов в состав шликера вводят 10—12 % парафина и 2—5 % (от парафина) пчелиного воска и олеиновой кислоты.

Обязательным требованием является просушивание (прокаливание) порошка, так как присутствие влаги даже 0,1—0,2 % ухудшает качество смеси. Смешивание производят при температуре 60—80 °С (333—353 К) для расплавления парафина. Вакуумирование — при давлении 1,33—2 КПа при перемешивании. Параметры шликера: вязкость, скорость затвердевания, литейная способность, плотность и однородность упаковки твердых частиц, устойчивость (нерасслаиваемость) в горячем состоянии, усадка при охлаждении. Очень важно отсутствие конгломератов порошка в шликере.

Формование изделий проводят на литьевых машинах (рис. 3.20). Шликер *4* с температурой 65—70 °С (338—343 К) находится в баке *5*, подогреваемом нагревателем *7* и термостатируемом водной рубашкой *6*. Под давлением 300—800 КПа сжатого воздуха *1* через трубку *3* шликер подается в форму *2* для заполнения. Форма отводится от литника для остывания, на ее место становится следующая форма. Температуру шликера показывает термометр *8*. Основные режимы литья: время заполнения (объемная скорость), давление, время выдержки, температуры шликера и формы, размеры и форма литниковых отверстий, момент среза и извлечения литника, время охлаждения (твердения) в форме. Временны́е составляющие цикла горячего литья под давлением представлены на рис. 3.21, где τ_1 — время подвода формы к пи-

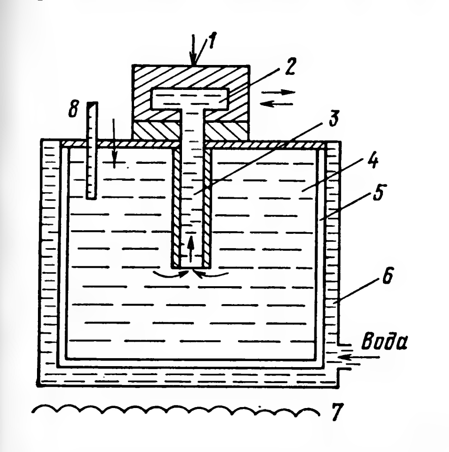


Рис. 3.20. Схема литьевой машины.

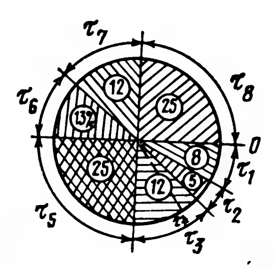


Рис. 3.21. Типовая циклограмма горячего литья под давлением

тающей трубке; τ_2 — время заполнения шликером; τ_3 — время выдержки под давлением; τ_4 — время отделения литника от заготовки; τ_5 — время твердения; τ_6 — время отхода формы от литниковой трубки; $\tau_3+\tau_5+\tau_6$ — полное охлаждение; τ_7 — время распрессовки; τ_8 — время снятия заготовки.

Шликер заливают в холодную форму. Усадка отливок составляет 3—5 % объемных, то соответствует 1—2 % линейных. Внешняя часть отливки (корка) усаживается меньше 0,2—0,3 %, что достаточно для бездефектного извлечения изделий из формы. В результате охлаждения всей массы и объемной усадки может появиться внутренняя усадка, что приведет к образованию рыхлот, раковин и т. п. Это — недостаток метода, который необходимо учитывать при выборе режимов.

Получаемые отливки обладают прочностью, достаточной для механической обработки, позволяющей получать более сложные формы изделий. Производительность метода для мелких деталей сравнима с прессованием. Так как затвердевание массы происходит быстро, с ростом габаритных размеров производительность снижается. Удаление связки связано с тем, что расплавление парафина при последующей термообработке понижает прочность изделий, и в то же время удаление связки упрочняет изделия. Эти противоречия требуют специфичного подхода к технологии. Метод позволяет получать изделия весьма сложной формы из высокоабразивных материалов при сравнительно недорогой и долговечной оснастке. Можно использовать многоместные формы, что резко повышает производительность оборудования, при этом можно отливать изделия с большим числом отверстий, пазов, выемок, переходных сечений и других усложнений формы изделия, а также изделия асимметричной формы. Отлитые и спеченные заготовки отличаются изотропностью, высокой однородностью довольно плотной структуры.

Усложненный состав шликера требует введения предварительного или двухступенчатого обжига изделий в засыпке или на адсорбирующих подложках. Поэтому для изделий простой формы и массового выпуска этот метод становится менее рентабельным.

Экструзия (или протяжка, выдавливание через мундштук) — это метод формования длинномерных (бесконечных), симметричных, тонкостенных, сплошных и полых изделий (стержней, трубок и т. п.). На рис. 3.22 показано получение трубчатых заготовок. Формовочную массу готовят в виде пасты на основе органических веществ: ПВС, карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), тунгового масла, декстрина, реже воды. Концентрация пластификатора из одного или нескольких веществ составляет в общей сложности 8—12 % массы порошка. Массу вакуумируют, иногда неоднократно. Для более полного протекания процессов структурообразования, повышения пластичности и однородности массу подогревают и подвергают вылеживанию без высыхания в закрытой таре.

В процессе вытяжки вводят операцию резки или отрыва изделий из непрерывного полуфабриката. Заготовки укладывают в

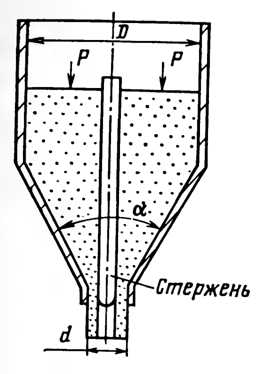


Рис. 3.22. Схема экструзии

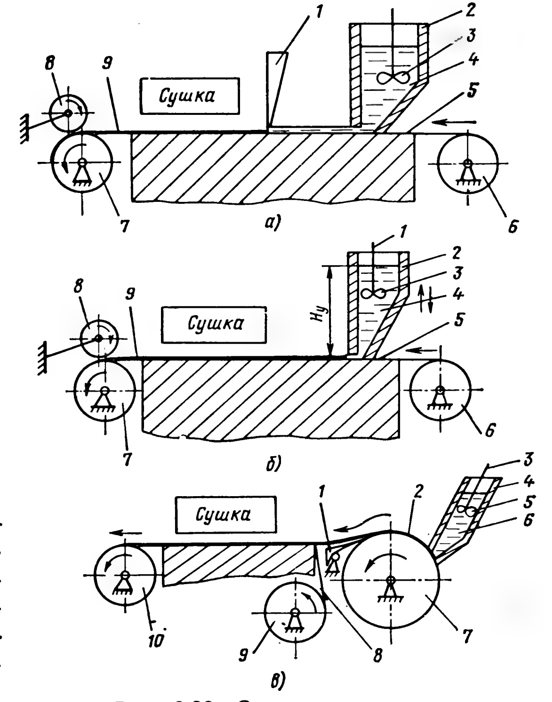


Рис. 3.23. Схема литья пленок:
а и *б* — на движущуюся подложку; *в* — на барабан

профильные плитки (деревянные или пластмассовые) для последующего высыхания и твердения. Усилие выдавливания через мундштук зависит от множества факторов, в том числе и от структурно-механических свойств пасты $P = (4V\eta_m/d + 2P_k/3)\pi(D-d)D^2/d\,\mathrm{tg}\,\alpha$, где V — истинная скорость истечения массы; η_m — пластическая вязкость (бингамовская) предельно разрушенной структуры; d — диаметр выходного отверстия мундштука; P_k—удельный динамический (бингамовский) предел текучести массы; D — диаметр цилиндра; α — угол конуса образующейся воронки при установившемся потоке (обычно $\alpha_0 = 45°$).

Для протяжки применяют прессы (экструдеры) периодического (поршневые) и непрерывного (шнековые) действия. Скорость протяжки составляет десятки метров в минуту. При экструзии получают высокую чистоту поверхности и однородность плотности структуры формуемых заготовок, но последняя зависит от концентрации жидкой фазы и давлении при протягивании. К недостаткам метода следует отнести большой расход пластификатора, который вызывает повышенную пористость спеченных изделий и длительность сушки (в естественных условиях длится 1—2 суток). Метод незаменим для получения длинных стержневых и полых изделий.

Пленки, ленты используются при изготовлении элементов интегральной техники. Технология позволяет получать пленки и ленты с толщиной 10—100 мкм и выше. Это требует очень сложных

по составу шликеров на каучуковой основе в бензине, керосине, органических растворителях и др. [5, 29, 52, 53].

Широкое применение нашел *метод разлива через фильеру керамического шликера на непрерывно движущуюся подложку,* материал которой должен обеспечивать получение ровной, гладкой поверхности пленки и не допускать прилипания ее к подложке. Применяют различные методы литья, каждый из которых имеет свои особенности, преимущества и недостатки. На рис. 3.23, где *1* — формирующий нож; *2* — бункер с фильерой; *3* — мешалка; *4*—шликер; *5*—подложка; *6*—рулон с пленкой подложки; *8*—прижимной барабан; *9*—отливаемая пленка, на рис. 3.23, *в 1*—подрезающий нож; *7*—формирующий барабан. Есть два варианта литья на движущуюся подложку (рис. 3.23, *а*, *б*) в первом случае, толщина жидкого слоя задается формирующим ножом, выравнивающим слой по высоте; во втором толщина шликера задается только размером литьевой щели, бункер выполнен плавающим (при получении особо тонких и точных по толщине пленок). Схема литья на барабан (рис. 3.23,*в*) применяется при изготовлении толстых пленок 1,5—3 мм. Поверхность барабана обрабатывается с высоким классом чистоты и точности. Пленка, снятая ножом, укладывается на любую поверхность, например на бумажную ленту, что облегчает дальнейшую сушку. Если барабан подогреть, то процесс сушки интенсифицируется.

Для всех приведенных схем литья имеется ряд общих закономерностей, отражающих влияние технологических факторов на процесс литья и качество получаемых полуфабрикатов. В зависимости от схемы предъявляются разные требования к пленке-подложке. В первой схеме она должна быть с минимальными колебаниями по толщине и с высокой чистотой поверхности. Применяют полиэтиленовую, фторопластовую, лавсановую подложки. Недостаток полиэтилена — в низкой температуростойкости, что ограничивает температуру сушки и производительность. Фторопласт — термостоек, но имеет повышенную способность к деформируемости. Лавсановая лента имеет хорошую термостойкость, прочность, химическую стойкость, стабильную толщину и высококачественную поверхность. После сушки отлитая пленка хорошо отделяется от ленты.

Во второй схеме требования к стабильности толщины пленки могут быть снижены, так как плавающий бункер компенсирует неровности ее поверхности и качество пленки не снижается, поэтому лавсановая пленка предпочтительнее. В схеме литья на барабан подложка выполняет роль несущей основы, предотвращающей деформацию пленки при протягивании ее через зону сушки, требования к ней минимальные. На шликер в бункере можно воздействовать сжатым воздухом, при избыточном давлении скорость литья возрастает. Важным показателем шликера является его вязкость и плотность, которые в основном регулируются содержанием растворителя. При высокой вязкости шликер неравномерно растекается по подложке, пленка получается толще и имеет не-

ровности. Жидкий шликер требует больше энергии для испарения растворителя, кроме того, плотность пленки снижается. Поэтому вязкость шликера выбирается в каждом конкретном случае экспериментально в соответствии с предъявляемыми к пленке требованиями и поддерживается постоянной. В состав шликера входят вещества различного функционального назначения: наполнитель, пленкообразователь, растворитель, различные ПАВ, улучшающие литейные свойства шликера и характеристики готовой пленки.

В качестве *наполнителя* при изготовлении пленок используют порошки различных материалов: стеатит, форстерит, TiO_2, ZrO_2, силикат Na и Al, Al_2O_3 и другие композиции. Чем выше дисперсность порошка (около 7000 $см^2/г$), тем лучше качество отлитой пленки, возрастает ее прочность, стабильнее усадка.

Условия сушки (температура, скорость, способ нагрева) выбирают из условий максимальной производительности и получения качественного продукта. Общепринято прогрев шликера после его растекания по подложке производить инфракрасными лучами, а сушку пленки вести нагретым воздухом. Слой шликера при этом быстро и равномерно прогревается без преимущественного испарения растворителя с поверхности, что исключает возможность образования поверхности, которая растрескивается при дальнейшей сушке. Из предварительно прогретого слоя шликера в зоне конвективной сушки растворитель равномерно и по всему объему испаряется, при этом температура теплоносителя не должна быть высокой во избежание образования поверхностного слоя. Когда основная усадка материала стабилизируется, остатки растворителя удаляются при более высокой температуре.

Пленкообразователями могут служить различные полимеры: полистирол, метилметакрилат, нитроклетчатка, каучук, поливинилбутираль и др. Основные требования к ним: придание достаточной прочности и эластичности получаемой на их основе пленке, равномерность толщины и плотности, легкость отделения от подложки после сушки. При этом пленка должна хорошо прокатываться и прессоваться.

3.6. СУШКА И УДАЛЕНИЕ СВЯЗОК

Сушка. В зависимости от метода формования заготовок в них могут содержаться различные технологические добавки, подлежащие удалению перед обжигом. Если шликер приготовлен для формования на водных или неводных растворах полимеров, то получаемые заготовки подвергают естественной (искусственной) сушке. Иногда ее совмещают в одном агрегате с обжигом, предусмотрев в конструкции специальную камеру.

Более сложным процессом является *удаление неиспаряющихся связок и пластификаторов* (парафина, воска, смол, каучука, бакелита, полимеров и др.). В этих случаях требуется удаление веществ при высоких температурах. Образование объемных коллоидных структур, развитых ионных слоев и сольватных оболочек

вокруг частиц порошка делают отформованные изделия весьма чувствительными к режимам сушки и удаления связок. Нередко эти операции вносят существенную долю брака в производстве [2, 19, 23, 32].

Наиболее проста *сушка испаряющихся систем,* которая возможна при условии, что давление водяных паров на поверхности тела, подвергаемого сушке, больше давления их в окружающей среде. Перемещение влаги из внутренних слоев происходит из-за разности концентраций внутри и на поверхности, с которой влага испаряется. Она может перемещаться в виде жидкости или пара. Керамические сырые изделия относятся к *коллоидно-капиллярнопористым* системам, в которых возможны все виды перемещения влаги. Влага в твердом теле может перемещаться вследствие *влагопроводности* и *термовлагопроводности.* При различных способах сушки в изделиях могут иметь место один или оба процесса одновременно. Влагопроводность включает в себя диффузию и капиллярные перемещения. Процесс сушки делят обычно на четыре периода (рис. 3.24, рис. 3.25). Первый период — *подогрев.* Устанавливается постоянная температура, т. е. наступает равновесие между количеством тепла, сообщаемого телу, и расходом на испарение влаги, влагосодержание в системе уменьшается. Этот период самый короткий. Второй — это *период ее постоянной скорости.* Температура повышается только до температуры мокрого термометра, стабилизируется и происходит адиабатическое испарение (при постоянных температуре и давлении). Начинается интенсивная объемная усадка материала из-за сближения частиц (рис. 3.26). При том влагосодержании, при котором частицы входят в контакт, пленка жидкости исчезает с поверхности и создается сопротивление для поступления воды к поверхности; скорость сушки и усадка начинают затухать. Такая влажность называется критической (рис. 3.27). Удаление механически связанной воды приводит к нарастанию пористости. Этот период наиболее опасен для изделий, так как мала скорость диффузии изнутри. Усадка поверхностных слоев становится больше, чем в глубине материала,

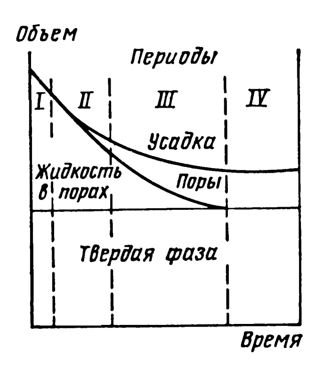


Рис. 3.24. Кинетика сушки

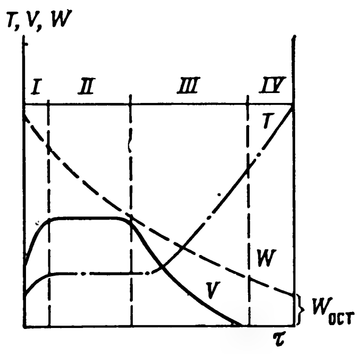


Рис. 3.25. Изменение параметров сушки в разных периодах

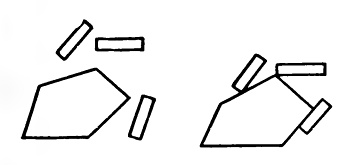


Рис. 3.26. Сближение частиц материала при сушке

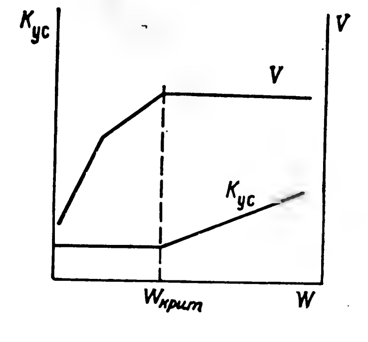


Рис. 3.27. Соотношение усадки и скорости сушки от влагосодержания в керамической массе

создаются внутренние напряжения, которые могут привести к образованию трещин. Здесь необходимы мягкие режимы, т. е. невысокие температуры и достаточная влажность теплоносителя, который иногда специально увлажняют. В естественных условиях изделия покрывают влажным полотном. В третьем периоде происходит *снижение скорости сушки с дальнейшим снижением влажности.* Температура изделий повышается, так как поверхность испарения перемещается внутрь изделия. Разность между температурами воздуха и поверхности изделия выравниваются. В таких условиях сушку можно интенсифицировать повышением температуры и снижением влажности среды. Четвертый — *период равновесной влажности.* Скорость сушки приближается к нулю, можно применять жесткие режимы.

При сушке удаляется свободная, капиллярная и рыхлосвязанная вода. Химически связанная вода удаляется при более высокой температуре, обычно при нагреве под обжиг. При сушке до влажности, менее равновесной, изделия будут поглощать влагу из окружающего воздуха. Вследствие расклинивающего действия этой гигроскопичной влаги на изделиях могут появиться микротрещины. Такое же явление может возникнуть из-за неравномерности влаги как результат усадочных напряжений. Тонкодисперсные материалы из-за небольших размеров капилляров обезвоживаются медленно и дают высокую усадку, грубозернистые — наоборот.

Удаление связок. Температура выгорания всех используемых в технологии органических веществ не превышает 500 (773), а иногда и 300 °C (573 K). В отличие от сушки процесс удаления связок медленный и очень чувствительный к режимам — температуре, времени выдержки, среде. Высокая температура приводит к размягчению материала и деформации изделий; бурное газовыделение продуктов разложения органики сопровождается трещинообразованием. Для обеспечения механической прочности отформованных изделий не следует полностью удалять связку, остаток должен быть 1—3 %. Если в массу для формования вводят не более 3 % добавок, то выгорание не опасно при нагреве под обжиг и операцию удаления можно не проводить.

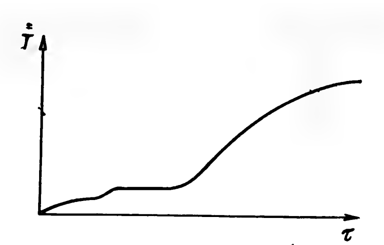


Рис. 3.28. График нагрева изделий при удалении связок

При повышении температуры удаление связок происходит поэтапно (рис. 3.28). Вначале плавятся, затем испаряются легкие фракции, далее происходит пиролиз тяжелых углеводородов, выгорание углеродистых остатков и, наконец, начало спекания. Наиболее опасными являются фазовые переходы связок из твердого в жидкое при $T=50$—$60\,°C$ (323—333 К) и из жидкого в газообразное при $T=150$—$170\,°C$ (423—443 К) состояния. Здесь необходимы медленный подъем температуры и выдержка, обеспечивающие равномерный прогрев по всему объему заготовки. Режимы удаления связок зависят от вида и молекулярной природы веществ. При добавке в порошок 10 % раствора глицерина температура его удаления (при степени 90—95 %) на 100° выше, чем для воды. Зависимость степени удаления ПВС от температуры показана на рис. 3.29.

Наиболее сложным является *процесс удаления парафина из горячелитых изделий:* при $T=50$—$60\,°C$ (323—333 К) он плавится и растекается; при $T \geqslant 120\,°C$ (393 К) испаряется и диффундирует в виде газа. Оптимальной температурой выгорания считается $T=180\,°C$ (453 К), при которой сохраняется достаточная механическая прочность и легкая очистка изделий от засыпки. Удаление связок в слое засыпки (глинозем, тальк через 2—3 см) обеспечивает нахождение изделий во взвешенном состоянии и предотвращает их деформацию. Газы адсорбируются поверхностями частиц засыпки и диффундируют в нее. При некоторой оптимальной температуре процесс приобретает постоянную скорость. Для полного удаления связки следует повышать температуру. Температура

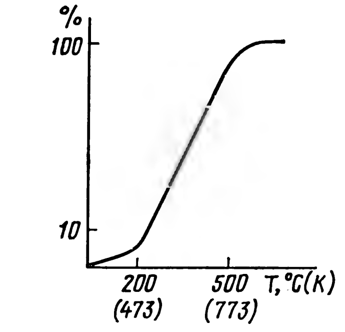


Рис. 3.29. Кинетика удаления поливинилового спирта

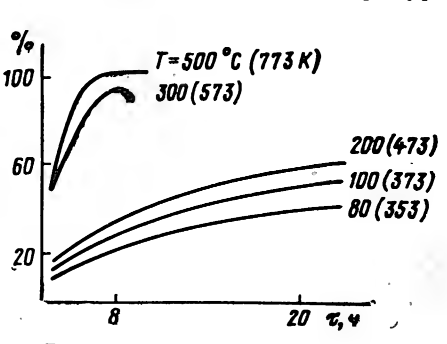


Рис. 3.30. Кинетика удаления парафина

Таблица 3.1. Режимы удаления парафина из литых заготовок

Этап	Т, °С (К)	Время, мин			
		Толщина заготовки, мм			
		до 5	5—10	10—20	20—40
Разогрев	—	1	2	4	8
Выдержка	100 (373)	6	12	24	36
—«—	150 (423)	4	8	18	27
—«—	180 (453)	3	6	12	18

процесса для связки может быть разная в развисимости от вида и сечения изделий и определяет кинетику процесса (рис. 3.30). Время выдержки зависит от размеров изделий. Некоторые представления об этом дает табл. 3.1.

Глава 4. ОСНОВЫ СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ И ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ

4.1. СТАДИИ СПЕКАНИЯ

Спекание — это процесс уплотнения и упрочнения пористых порошковых изделий под влиянием термической обработки, который сопровождается увеличением плотности и усадки, уменьшением пористости, изменением механических и физико-химических характеристик материала и приближением их к характеристикам компактного материала [1, 2, 11, 14, 20—25]. При нагревании в сформованных заготовках могут происходить очень разнообразные процессы. На начальных стадиях: удаление механически и химически связанной воды; выгорание органических веществ; термическое разложение кристаллических соединений (карбонатов, сульфатов) с выделением газов и паров; линейное (объемное) расширение; другие структурообразования, интенсифицирующие процесс.

На последующих стадиях происходят твердофазные химические реакции, взаимные растворения компонентов с образованием новых фаз, плавления отдельных составляющих, полиморфные превращения, концентрация внутренних напряжений и т. п. Поэтому спекание можно определить как физико-химический процесс и как технологическую операцию. Ход процесса монокомпонентных систем в значительной мере определяется характером диаграмм состояния.

Отформованная заготовка перед спеканием представляет собой рыхлую, сильно неравновесную систему, причины которой весьма разнообразны. Пористость прессованных изделий составляет 25—60 %, а после спекания 10—15 %. До спекания в изделиях имеются концентрационная неоднородность, дефекты кристаллической

решетки, структурно обособленные частицы, развитая система межзеренных границ, совокупности трех- и двухмерных макродефектов, несовершенств контактов между частицами и т. д. С этих позиций спекание можно определить как кинетический процесс освобождения дисперсной системы от указанных дефектов. Это типичный случай релаксационного процесса, само протекание которого обусловлено стремлением системы к равновесному (с меньшей энергией) состоянию.

Помимо *собственно спекания* в материале параллельно протекают процессы рекристаллизации, гетеродиффузии, заключающиеся в образовании и миграции межзеренных границ, формирующих структуру изделий. Они тоже приближают систему к равновесию, но не сопровождаются уплотнением и усадкой. Образование новых фаз не является общими признаками спекания. Все эти процессы происходят в материалах, но их не относят к спеканию, и в этом есть определенный парадокс. В настоящее время не существует общепринятого и строгого определения процесса спекания [22].

Движущая сила спекания — *избыточная поверхностная энергия системы,* проявляющаяся в поверхностном натяжении, стремящемся сократить свободные поверхности. Механизмы переноса вещества могут быть разными: вязкое течение, объемная и поверхностная диффузия, пластическая деформация, испарение — конденсация. С атомистической точки зрения перенос вещества при спекании определяется различиями в значении давлений и изменений свободной энергии на поверхностях с разной кривизной. Влияние усиливается, когда радиусы кривизны меньше нескольких микрометров. При спекании велика роль дефектов структуры и примесей. Это является одной из главных причин того, что керамическая технология базируется на дисперсных материалах с небольшими размерами частиц. Получение керамики из химически чистых исходных материалов осложняется, так как спекание затрудняется и сохраняется значительная пористость.

В общем случае кинетика всех механизмов переноса вещества может быть выражена уравнениями: $X = kR^m \tau^n$; $\Delta l/l = m + n\sqrt{\tau}$, где X — контактная площадка зарастающего перешейка частиц; R — радиус частицы; τ — продолжительность спекания; $\Delta l/l$ — линейная усадка; k, m, n — постоянные.

Есть множество других уравнений и констант, но все они служат для качественной оценки процесса, а не строгого учета.

Температура спекания $T_{сп} \approx 0{,}8\ T_{пл}$. Иногда пользуются понятием *относительной температуры* $Q = T_{сп}/T_{пл} = 0{,}8$. Температура спекания на 200—300 °C (K) выше, чем температура предварительного обжига шихты. Изотермическая выдержка создает условия для прохождения процессов в материалах и устранения неравномерностей распределения температуры. Процессы спекания порошковых систем изучены недостаточно. Удовлетворительно исследованы только механизмы спекания металлов и простых крис-

таллических соединений (Cu, Ni, Ag, Au, Al_2O_3 и др.). Теория формирования микроструктуры спекаемых многокомпонентных систем практически не разработана. Но ряд наблюдаемых в таких системах явлений с достаточной точностью может быть объяснен с позиций соответствующих теорий для металлов и сплавов.

Оценку спекания проводят с помощью различных показателей: кажущаяся плотность, пористость, усадка, изменение массы и др. Зависимость показателей от температуры обжига в общем виде показана графиком на рис. 4.1: $П_и$, $П_з$, $П_о$ соответственно истинная, закрытая и открытая пористости. На стадии спекания (область ΔT) начинает образовываться замкнутая (закрытая) пористость.

Процесс спекания условно разбивают на три стадии (рис. 4.2).

Начальная стадия. Заготовки, поступающие на спекание, имеют большую пористость. Даже понятие «пора» здесь не совсем уместно, так как все поры представляют собой систему сообщающихся сосудов. Контактов на атомном уровне мало, основная площадь их состоит из микропор, пустот, трещин, остатков жидкой фазы. С повышением температуры происходит интенсивное нарастание контактов, сближение частиц и значительная усадка, но механическая прочность увеличивается мало. Поры препятствуют перемещению границ между частицами и они еще не являются границами зерен. Общая пористость изменяется в основном за счет открытых пор. Очевидно, при таком соприкосновении частиц большое значение приобретают ван-дер-ваальсовы силы; уплотнение происходит в результате скольжения частиц остаточными напряжениями после прессования, а также, что наиболее вероятно, силами поверхностного натяжения, значение которых существенно для малых пор и частиц (<10 мкм) и эквивалентно капиллярному давлению. Возможен здесь и механизм поверхностной диффузии. Движущие силы создаются в основном избыточной поверхностной энергией в системе.

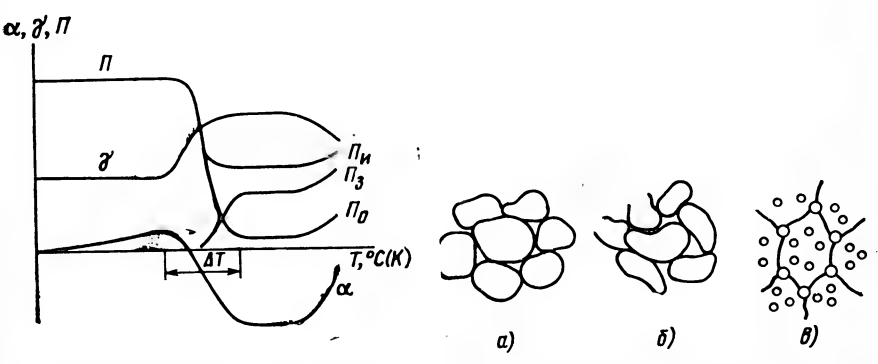


Рис. 4.1. Зависимости усадки, плотности и пористости

Рис. 4.2. Стадии спекания керамики: *а* — начальная; *б* — промежуточная; *в* — заключительная

Для *области большой пористости* П. П. Будниковым было предложено уравнение кинетики спекания на основе изменения пористости в области существования открытых и закрытых пор:

$$\frac{1-2p}{p(3-p)(1-p^2)}\,dp = -\frac{3}{2}\,\frac{\sigma}{r_0\eta}\,d\tau,$$

где p — пористость; σ — поверхностное натяжение; r_0 — начальный радиус частицы; η — коэффициент вязкости; τ — время.

Возможен и принципиально отличный механизм спекания на начальной стадии, предложенный Бальшиным и Джонсоном: высокая пористость прессовки обеспечивает значительную подвижность частиц, которые под влиянием капиллярных сил скользят по формирующимся границам зерен. Это обусловливает высокую скорость усадки до момента, когда будет достигнута плотная упаковка частиц. Скорость уплотнения может быть существенно повышена увеличением активности порошка, например в результате наклепа при длительном измельчении в мельницах, когда возрастает число вакансий и других дефектов. Влияет на это и степень предварительного обжига шихты. Начальная стадия спекания наименее изучена, поэтому изложенные механизмы не имеют достаточных экспериментальных доказательств, однако они весьма вероятны.

Промежуточная стадия характерна припеканием частиц в зонах контактов, которые начинают уплотняться. Образуется сетка зерен. Поры, имеющие вид сообщающихся каналов, постепенно уменьшаются и образуют изолированные области, которые могут размещаться как по границам зерен, так и внутри их. С увеличением плотности растет и механическая прочность материала. На припекание оксидов оказывает влияние состав газовой среды. Восстановительная атмосфера предпочтительнее, так как на поверхности вещества могут оказаться атомы металлов, которые, как правило, имеют больший коэффициент диффузии и ускоряют спекание. Оксид хрома в обычной воздушной среде вообще не спекается, а в восстановительной среде или вакууме спекается хорошо.

Результирующая сил, действующих на любую поверхность частиц, направлена внутрь зерна и всегда обладает тенденцией к сокращению поверхности. Движущая сила тем больше, чем больше поверхностная энергия, значение на которой растет с увеличением кривизны поверхности, т. е. с уменьшением радиуса ($1/R$ — кривизна). Термодинамически обоснован перенос вещества из зон с меньшей кривизной в зоны с большей. При спекании порошков зонами с большей кривизной являются места контактов частиц, поэтому за счет их уменьшается пористость и общая поверхность. На промежуточной стадии перенос вещества может осуществляться всеми механизмами, но только *вязкое пластическое течение и объемная диффузия* обеспечивают усадку материала. Поверхностная диффузия и перенос через газовую среду не являются спеканием.

Примером процесса, определяемого чисто вязким течением, может служить спекание стеклянных шариков, нагретых до размягченного состояния (рис. 4.3). Под действием сил поверхностного натяжения они стягиваются, стремясь к уменьшению поверхности, а затем сливаются в шарик большего диаметра. Вязкое течение имеет место при постоянном коэффициенте вязкости и под действием сил капиллярного давления (лапласовых сил) на выпуклых и вогнутых поверхностях. Процесс сопровождается увеличением площадей контактов Δx и сближением центров частиц l (рис. 4.4) под действием силы $p=\alpha/r$. Радиус по мере спекания увеличивается, и сила уменьшается. Для математического выражения припекания шарообразных частиц получены уравнения: $(x/R)^2 \approx \approx 3\alpha/2R\eta$ или $\Delta l/l \approx 3\alpha\tau/8R\eta$, где x — радиус площади контакта; R — начальный радиус частицы; α — удельная поверхностная энергия; τ — время; η — коэффициент вязкости; l и Δl — соответственно расстояние между частицами и его изменение.

В процессе вязкого заплывания уменьшается поверхность пор, следовательно, выделяется часть свободной энергии; энергия одновременно расходуется и на преодоление сопротивления вязкой среды, текущей в поры.

Объемная самодиффузия обусловлена наличием в структуре дефектов и несовершенств. Механизм объемной диффузии определяется разницей концентрации вакансии. Вблизи вогнутой поверхности их больше, чем в объеме, поэтому вакансии будут диффундировать из перешейка в объем частиц, а вещество — в обратную сторону, и перешеек, пополняясь веществом, увеличивается, кривизна при этом уменьшается. Усадки при таком механизме не будет. Но если вакансии стекают по границам между частицами перешейка, изменяя направление диффузии, то центры частиц сближаются, вызывая усадку материала. По мере роста температуры увеличивается амплитуда колебаний элементов решетки, а значит увеличивается их энергия и подвижность. При некоторой температуре, более низкой чем $T_{пл}$, амплитуда колебаний становится достаточной для отрыва элемента решетки от ее основного положения в кристалле и его перемещения. Возникают вакансии, которые создают возможность диффузии ионов в решетке и через границу контакта между частицами.

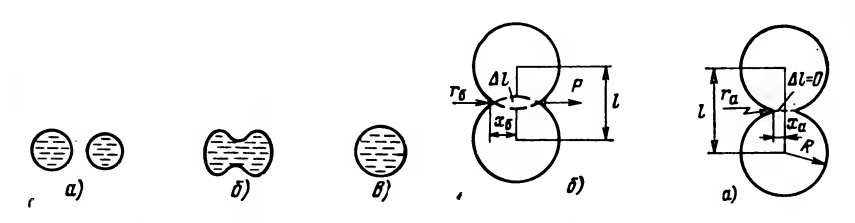


Рис. 4.3. Схема слияния двух стеклянных шаров

Рис. 4.4. Модель спекания шарообразных частиц:
а — начальный момент; *б* — спекание

В основу *феноменологической теории диффузии* положены законы Фика. Первый закон показывает, что поток вещества J через единичное сечение в единицу времени пропорционален градиенту концентрации C: $J=-D\partial C/\partial x$, где D — коэффициент диффузии. Знак «минус» указывает, что поток направлен в область с пониженной концентрацией вещества. Выражение для D установил А. Эйнштейн [1]: $D=RT\mu/zg$, $D=RT\sigma/Ng^2$, где μ — подвижность иона; N—число ионов одного знака в единице объема; zg — заряд иона; σ — электропроводность.

Например, для гематита Fe_2O_3 : Fe^{+3}—$D=3{,}5\cdot10^{-16}$; O^2—$D=10^{-15}$. Из опытов по спеканию ферритов $D=2\cdot10^{-10}$. Температурная зависимость коэффициента диффузии $D=D_0\exp\ (-E/RT)$, где E — энергия активации.

Процесс диффузии в твердом теле не является стационарным, т. е. концентрация диффундируемого вещества является временно́й функцией. Это учитывает второй закон Фика $\partial C/\partial\tau=\partial/\partial x\times\times(D\ \partial C/\partial x)$. По существу это закон изменения скорости диффузии.

В зависимости от типа элементарного акта перехода атома из одного положения равновесия в другое различают несколько механизмов диффузии: вакансионный, прямого перемещения атомов по междуузлиям, эстафетный, релаксационный, кроудионный, дислокационный, по границам зерен и по внешней поверхности. Для каждого случая имеются соответствующие кинетические уравнения процессов твердофазного взаимодействия. Тот или иной механизм зависит от свойства вещества и температуры. Факторы, облегчающие диффузию: дисперсность порошка, хорошая смачиваемость, повышение температуры спекания, удаление адсорбировавшихся газов, увеличение плотности при прессовании и т. п. Припекание взаиморастворимых тел происходит по вакансионному механизму гетеродиффузии. Если коэффициенты диффузии обоих веществ равны, то контактная часть перешейков будет беспористой; если же не равны, то на контактах образуется диффузионная пористость, а сам контакт будет содержать неодинаковое количество взаимодействующих веществ.

Поверхностная диффузия обычно разделяется на две стадии: диффузия атомов (ионов), адсорбированных поверхностью, и диффузия в поверхностном слое, который имеет повышенную дефектность по сравнению с объемом. Усадки материала при поверхностной диффузии не происходит, так как вещество переносится с одного участка поверхности на другой без уплотнения. Существование поверхностной и граничной диффузии делает возможным образование протяженных дефектов, дислокаций, поверхностей границ зерен. При нарушении изотермических условий, когда температура не будет постоянной, может иметь место спекание с усадкой, т. е. поверхностная диффузия перейдет в объемную.

Испарение-конденсация — это механизм, при котором вещество переносится через газовую среду. Различие в кривизне поверхностей частиц обусловливает различие в упругости пара в разных

частях системы. На поверхности с положительным радиусом кривизны упругость пара несколько больше, чем на плоской. Когда сомкнутся частицы, получается отрицательный радиус кривизны, и упругость паров будет меньше, чем для самой частицы. Образующаяся разница равновесных давлений вблизи выпуклой и вогнутой поверхностей контакта и обусловливает перенос вещества к поверхности перемычки. При этом с выпуклых поверхностей происходит испарение, на вогнутых — конденсация. Хотя перешеек и увеличивается, но центры частиц не сближаются, поэтому усадки не происходит. Для частиц с размерами порядка 1 мкм необходима упругость пара около 100—1 Па (10^{-3}—10^{-5} атм.); у оксидов—больше. Поверхностная диффузия и испарение-конденсация спеканием не являются, но они способствуют сфероидации пор, увеличению контактов, что может привести к упрочению, но не уплотнению системы, а также изменению его некоторых свойств (электропроводности и др.). Уменьшение давления пара Δp над участком поверхности с радиусом r описывается уравнением $\Delta p = \alpha V P_0 / RTr$, где P_0 — давление над плоской поверхностью; V — молекулярный объем вещества.

Конечная стадия характеризуется ликвидацией отдельных пор и дефектов решетки в результате уменьшения свободной поверхности. В результате происходит залечивание пор; коалесценция пор, приводящая к уменьшению их поверхности при неизменном объеме за счет слияния; собирательная рекристаллизация, приводящая к уменьшению общей поверхности границ зерен. Только *процесс залечивания* пор является спеканием; ни коалесценция, ни рекристаллизация усадки не дают.

В распределении пор можно выделить по крайней мере три варианта — на границе зерен, внутри отдельных зерен и на границе большого числа зерен (рис. 4.5). По современным представлениям межзеренные границы представляют собой участки с нарушенным кристаллическим строением и места скопления примесей. Роль границ могут играть и различного рода макроскопические капилляры, линейные размеры которых соизмеримы с межатомными расстояниями. Наличие вариантов расположения пор поразному влияет на их залечивание в конце процесса спекания. Оно, очевидно, не может происходить вследствие поверхностной диффузии и испарения-конденсации, так как изомерность пор исключает возникновение движущих сил от данных процессов. Остают-

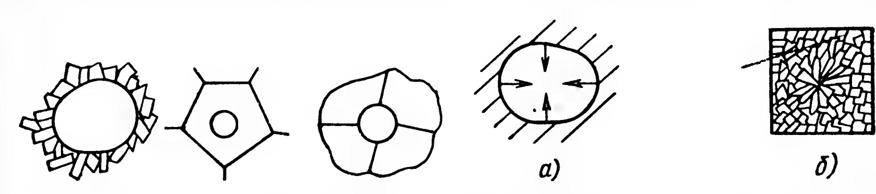


Рис. 4.5. Возможные варианты расположения пор в структуре

Рис. 4.6. Залечивание изолированной поры:
а — направление течения материала; *б* — радиальная структура зерен

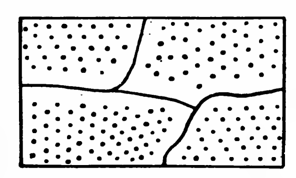


Рис. 4.7. Беспористая корка в зернах спеченного материала

ся три возможных механизма: вязкое течение, объемная диффузия и под действием внешнего давления (горячее прессование).

Вязкое, упруго-вязкое и пластичное течение в пору происходят под действием сил капиллярного давления, направленных внутрь, т. е. вещество втягивается в пору (рис. 4.6,*а*). Характер уплотнения зависит от реологических свойств материала и температуры. Вязким течением залечиваются изолированные поры в аморфных материалах. В кристаллическом теле такой механизм возможен в тех случаях, когда пора больше окружающих ее зерен. При этом на месте бывшей поры образуется радиальная структура кристаллов (рис. 4.6,*б*). Течение материала — это элемент спекания, сопровождаемый усадкой; объемная усадка равна уменьшению общей пористости.

Механизм объемной диффузии залечивания пор в кристаллическом теле происходит в тех случаях, когда радиус поры меньше размера кристаллов. Выход пор на поверхность зависит от их близости к границам, которые поглощают вакансии. При близком расположении после ухода пор по периферии зерен образуется беспористая корка (ореол), которую можно видеть на микрошлифах. Это признак спекания по механизму объемной диффузии (рис. 4.7). Если расстояние между порами, расположенными в глубине частиц, меньше расстояния до стока вакансий, т. е. поры далеко от границ, то их выход, как это было при диффузионном механизме, сильно затруднен. С термодинамической точки зрения убыль свободной поверхностной энергии в таких условиях может быть реализована *явлением коалесценции пор,* конкурирующим со спеканием (коалесценция спеканием не является). Уменьшения пористости и усадки при этом не происходит, а свободная поверхность убывает вследствие уменьшения поверхности пор при увеличении их размеров в результате слияния. Большая пора растет, меньшая — залечивается, так как выход материала в пору с большей кривизной происходит легче. Наличие стоков вакансий приводит к полному залечиванию пор.

Снижение закрытой пористости зависит от скорости роста кристаллов, поэтому для получения беспористого материала надо замедлить рост кристаллов до полного удаления из них пор. Залечивание закрытых пор с помощью объемной диффузии эффективно может протекать только в *мелкозернистой структуре.* Залечивание пор вблизи границ иногда называют внешним спеканием, а коалесценцию — внутренним. Последняя особенно развивается в крупных (десятки микрометров) зернах. После спекания материал приобретает *зональное строение:* плотная зона (корка, ореол) увеличивается, зона крупных пор — уменьшается. Соотношение убыли поверхностной энергии при спекании ΔF_c и коалес-

ценции $\Delta F_к$ определяется уравнением $\Delta F_с/\Delta F_к=(1-1/n^{1/3})^{-1}$, где n — число пор в единице объема, при $n \geqslant 10^5$ $\Delta F_с/\Delta F_к \approx 1$, т. е. спекание и коалесценция равноцелесообразны, но последняя никогда не может быть выгодней, чем спекание, так как скорость коалесценции меньше скорости спекания. Отметим, что при спекании разнородных кристаллических веществ происходят диффузионные процессы выравнивания концентрации разных атомов. Из-за различия коэффициентов диффузии возникают неравномерности, приводящие к нежелательным структурным явлениям. Если в процессе спекания границы зерен не будут стоками, то возможно явление *коагуляции* и образования микроскопических пор в самих зернах.

4.2. ТЕОРИЯ СПЕКАНИЯ

Основные теоретические положения о спекании носят самый общий универсальный характер, притом справедливы для простых одно- и двухкомпонентных веществ. Разные ученые и их школы, изучающие процесс спекания, предлагали различные теории. Единого механизма спекания в настоящее время нет, но предложенные теории признаются, действуют и используются в углублении познания сложного процесса спекания дисперсных систем.

Теория Френкеля. Советский ученый Я. И. Френкель — основоположник теории спекания и ее математического анализа, в основу которой положены закономерности вязкого течения аморфных тел. Френкелем введено понятие: «самопроизвольное перескакивание атомов по кавернам» (вакансиям, пустым узлам) и определена ее зависимость от диффузии, при внешнем напряжении этот процесс становится упорядоченным и представляет собой вязкое течение. Спекание происходит вследствие слияния соприкасающихся капель под действием сил поверхностного натяжения. Механизм спекания связывается с самопроизвольным объемно-вязким течением материала в полость поры с помощью перемещения вакансий. В этом процессе имеет место диффузия вакансий в кристаллической решетке. Кинетика спекания определяется вязкостью η и поверхностной энергией σ. В результате спекания имеет место уменьшение свободной энергии и усадка материала. Коэффициент вязкости определяется из сопоставления формулы Стокса и соотношения Эйнштейна $1/\eta=Da/kT$, где a — параметр решетки; k — постоянная Больцмана.

Приравнивая работу сил внутреннего трения в объеме тела к работе поверхностного натяжения, Френкель получил уравнение, описывающее кинетику (скорость) заплывания изолированных пор $ar/a\tau=-3\sigma/4\eta$ и определил время полного закрытия поры $\tau_0=4/3(\eta r_0)\sigma$, где r_0 и r — соответственно начальный и текущий радиусы пор.

Теория Френкеля не учитывает реальную геометрию системы, ее изменения при спекании и рашающее влияние на кинетику усадки и активности порошка. Кроме того, вязкость тел ученый брал

явно заниженную (10^9 Па) и ошибся на 6—8 порядков [48]. Тем не менее теория Френкеля до сего времени является основополагающей в спекании.

Теория Пинеса. Ученый осуществил другой подход к спеканию: процесс он рассматривал как чисто диффузионный, без привлечения вязкого течения вещества. Как и Френкель, за движущую силу он принял силы поверхностного натяжения. Коэффициент диффузии для тел с искаженной решеткой в 10^2—10^3 раз больше этого коэффициента для тел с идеальной кристаллической структурой — отсюда и ведущее положение диффузии. П. Я. Пинес ввел понятие «капля пустоты» (пора), которая испаряется в кристалл и исчезает вследствие ее повакансионного растворения в течение времени, пропорционального объему поры (ошибся на четыре порядка). Он установил зависимость равновесного давления пара от радиуса кривизны. Пинесу принадлежит одно из самых фундаментальных положений теории спекания, состоящее в том, что вблизи поверхности поры равновесная концентрация вакансии C_p повышена по сравнению с плоской поверхностью на $\Delta C = (2\sigma/r)[V_p C_p/(RT)]$, где V_p — равновесный объем поры. Поэтому между плоской поверхностью и внутренней частью пористого тела устанавливается градиент концентрации вакансий, под влиянием которого они устремлены к поверхности, что эквивалентно обратному потоку атомов и приводит к диффузионному зарастанию пор. Скорость уменьшения радиуса поры определяется уравнением $dr/d\tau = (2\sigma/r^2)(a/RT)D$. Время спекания $\tau_0 = /(r_0^3/a^3) \times \times (RT/6D\sigma)$. В отличие от теории Френкеля эффективный коэффициент самодиффузии определяется не равновесной концентрацией тепловых вакансий, а их избытком, обусловленным кривизной поверхности пор.

По Пинесу теория лучше согласуется с экспериментальными данными. В частности, подтвердился вывод из теории Пинеса, в соответствии с которым высокая концентрация вакансий вблизи пор малых размеров должна приводить к их поглощению крупными порами (коалесценция). Однако образование беспористой корки, а также зависимость времени спекания от размеров тела, следующие из теории Пинеса на начальной и промежуточной стадиях спекания поликристаллов, не наблюдались. Причины этого явления были выявлены в результате выдвинутой теории о *наличии внутренних стоков для вакансий в реальных телах.* Этими стоками оказались границы зерен и их блоков.

Необходимо указать и на работы В. А. Ивенсена, который установил, что спекание протекает сначала с большей скоростью, а затем резко замедляется, связано с закрытием пор. Давление газа в порах противодействует уплотнению, и сил поверхностного натяжения для продолжения спекания становится недостаточно. Ученый пришел к выводу, что беспористое тело с помощью спекания получить невозможно. В развитие теории спекания на современном этапе много вносит Я. Е. Гегузин [16]. Новую интер-

претацию процесса спекания позволяет сделать *эффект Ребиндера* [48].

Теория спекания ферритов. Ферриты — сложные оксидные соединения, состоящие из 4—6 и более элементов. Рассуждения и выводы для простых материалов здесь недостаточны. Относительно хорошо изучен только механизм образования феррит-шпинелей, и то с большим количеством допущений и предположений [1, 11—14, 44]. Для практики важно кинетическое уравнение процесса. Провести перед спеканием термодинамические расчеты для получения данных о фазовых равновесиях и кислородном балансе продукта синтеза очень сложно, так как в настоящее время известны только немногие термодинамические функции. Экспериментальное их определение представляет собой нелегкую задачу.

При реакциях в *твердых смесях типа ферритов* непосредственный контакт между частицами возможен только в первый момент спекания (рис. 4.8,*а*). По мере процесса синтеза (рис. 4.8,*б*) реагирующие компоненты будут разделяться прослойкой образующейся шпинели $MeFe_2O_4$. Теперь для продолжения реакции ионам Me^{2+} и Fe^{3+} необходимо преодолеть эту прослойку. Затем между шпинелью и исходными компонентами образуются новые прослойки продукта реакции (рис. 4.8,*в*) и дальнейшее течение процесса возможно только с помощью массопереноса через слои этих промежуточных продуктов. Из многообразия процессов, влияющих на протекание твердофазных реакций, имеет смысл выделить два основных, которые в большинстве случаев и определяют *механизм и кинетику шпинелеобразования:* диффузия реагирующих частиц (ионов, атомов) через слой продуктов реакции (лимитирующей стадией в диффузии является массоперенос); химическое взаимодействие на границе исходный материал — продукт реакции. В некоторых случаях вопросы диффузии отступают на второй план. Например, когда ферриты получают *методом соосаждения компонентов* и процесс ферритообразования начинается еще до начала спекания (на стадии химического взаимодействия при соосаждении).

Было много попыток математически описать процесс образования шпинели. Одно из уравнений разработано Вагнером (1936 г.). При описании диффузии он сделал два допущения: диффундируют только катионы Me^{2+} и Fe^{3+}, а анионы O^{2-}, образующие плотнейшую упаковку шпинели, можно считать неподвижными; катионы диффундируют через слой шпинели в поперечном

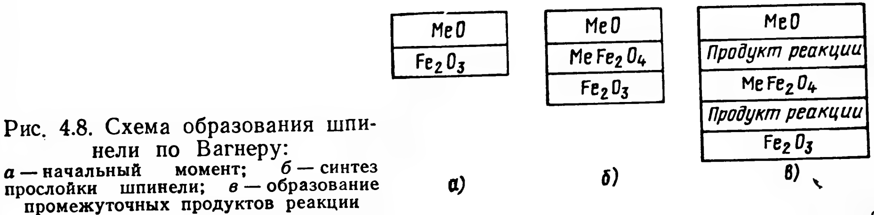


Рис. 4.8. Схема образования шпинели по Вагнеру:
а — начальный момент; *б* — синтез прослойки шпинели; *в* — образование промежуточных продуктов реакции

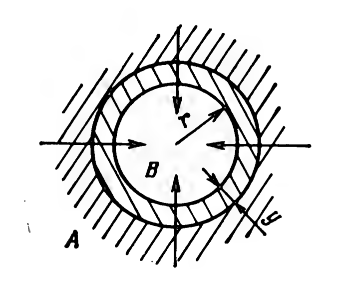


Рис. 4.9. Схема образования шпинели по Яндеру

сечении диффузионной системы навстречу друг другу в эквивалентных количествах с сохранением электронейтральности. Движущей силой в этом случае является градиент электрохимического потенциала. Вагнер вывел теоретическое уравнение $(\Delta m/S_c)^2 = k\tau$, где $k = 8Av$; Δm — количество ионов (привес шпинели); S_c — площадь поперечного сечения системы; τ — время; A — постоянная величина; v — объем моля шпинели. По Вагнеру связь привеса шпинели во времени — это параболический закон кинетики ее образования.

Механизм Вагнера фиксирует тот факт, что при образовании ионных соединений (в том числе и шпинели) массоперенос осуществляется диффузией ионов (а не атомов, молекул), а также электронов и вакансий, если это необходимо для соблюдения электронейтральности. В настоящее время это положение общепринято, но этот закон справедлив для случаев, когда площадь контакта постоянна во времени, т. е. реагирующие компоненты представляют собой бесконечные пластины. Это дает возможность производить качественные расчеты, но для практики такой случай нереален. Уравнение Вагнера в интегральной форме — аналитическая зависимость между степенью протекания химической реакции и временем: $(\Delta m)^2 = k\int_0^\tau S_c d\tau$.

Другое *уравнение шпинелеобразования вывел Яндер*. Если Вагнер взял случай контакта реагирующих частиц по прямой линии, то Яндер рассмотрел этот процесс для шарообразной частицы B, находящейся в компоненте A (рис. 4.9). В результате взаимодействия материалов на частице B образуется слой продуктов реакции (шпинели) толщиной y. По мере протекания процесса $y \to r$. Для определения скорости реакции Яндер исходил из эмпирического уравнения

$$dy/dr = k/y. \quad (4.1)$$

Объем непрореагировавшего вещества составляет

$$V_B = 4/3\pi(r - y)^3. \quad (4.2)$$

Было введено понятие «степень превращения материала» x, и (4.2) принимает вид

$$V_B = 4/3\pi r^3 (1 - x). \quad (4.3)$$

Решение (4.1) и (4.3) позволило получить *уравнения Яндера:*

$$y = r[1 - (1 - x)^{1/3}]^2;$$

$$2kD\tau/r^2 = K_Я\tau = [1 - (1 - x)^{1/3}]^2,$$

где $K_Я$ — постоянная Яндера. Эти уравнения получили экспериментальное подтверждение, но их справедливость сохраняется

только в начальной стадии спекания. Причина тому — два необоснованных допущения ученого: при интегрировании (4.1) нельзя считать y независимой от τ, так как это может быть правомерно только для реагирующих плоских поверхностей, а не шарообразных частиц; уравнение справедливо при $(1-x)\to 0$, но объем продуктов реакции необязательно равен объему исходных компонентов.

Предлагались варианты уточнения уравнения Яндера. Например,

$$[1+(V_{пр}-1)x]^{2/3}+(V_{пр}-1)(1-x)^{2/3}=V_{пр}+2(1-V_{нр})r\tau,$$

где $V_{пр}$ — относительный объем продукта реакции на единицу объема израсходованного исходного компонента. Однако и это уравнение не соответствует действительности, как и другие эмпирические и полуэмпирические уравнения.

На практике смеси реагирующих порошков полидисперсны и кинетика их взаимодействия может быть описана уравнениями лишь для небольшого интервала степеней превращения x. Подсчитано [11], что если частицы с радиусом r прореагируют полностью, то степень превращения частиц с $2r$, $3r$ и $4r$ будут равны 70, 50 и 40 %. Очевидно, после того, как частицы более мелких фракций прореагируют полностью, взаимодействие продолжается в более крупных частицах, и скорость процесса уже не описывается уравнением начального периода. В случае неполного взаимодействия мелких и крупных частиц не будет достигнута однородность заданного фазового состава материала и создадутся большие внутренние напряжения в структуре. Уравнение Яндера описывает кинетику реакций, определяемых скоростью диффузии реагирующих компонентов, и принять его к другим случаям (для других движущих сил спекания) нельзя.

4.3. ЖИДКОФАЗНОЕ СПЕКАНИЕ И ГОРЯЧЕЕ ПРЕССОВАНИЕ

Жидкофазное спекание в технологии РЭМ используют все шире. Отличительной его особенностью является возможность проведения синтеза структуры в присутствии жидкой фазы, создаваемой введением в шихту легкоплавких химически нейтральных композиций обычно эвтектического происхождения. Появление жидкой фазы в большинстве случаев приводит к активизации процесса спекания и залечиванию пор. Важное значение приобретают такие явления: смачивание и растекание жидкой фазы по границам зерен, облегчающие перемещение частиц пограничным скольжением; капиллярные явления и проникновение жидкой фазы в щели; увеличение скорости диффузии. Все это способствует увеличению плотности материала [11, 23, 24, 44]. При жидкофазном спекании реализуются три последовательных, частично перекрывающихся *механизма уплотнения:*

перегруппировка частиц с помощью взаимного проскальзывания. Жидкая фаза появляется на ранней стадии спекания при $T=650-700\,°C$ (923—973 K), распределяется между частицами,

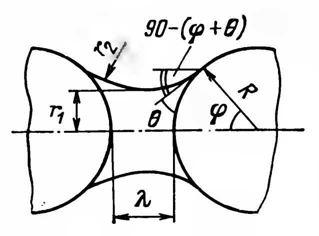


Рис. 4.10. Модель жидкофазного спекания

уменьшая межчастичное трение и облегчая взаимное перемещение частиц. Кроме того, из-за частичного растворения поверхностных неровностей с малым радиусом кривизны изменяется форма частиц. В результате происходит интенсификация упаковки частиц, их переориентация, усадка и увеличение плотности;

перенос материала через жидкую фазу с помощью растворения — осаждения. Пересыщение жидкой фазы происходит в результате растворимости, хотя и незначительной, наиболее мелких частиц и их контактных участков. Области, прилегающие к порам, находятся под влиянием растягивающих напряжений, поэтому избыток атомов в жидкости кристаллизуется в этих областях, обеспечивая уплотнение материала. Зерно растет из-за относительно медленного процесса диффузии отдельных атомов через жидкую фазу. Тонкая пленка расплава по границам зерен препятствует их росту и процессу межзеренной собирательной рекристаллизации. Это замедление создает благоприятные условия для уменьшения пористости в объеме зерен за счет стока вакансий в граничные слои;

на заключительной стадии при наличии жидкой фазы скорость спекания уменьшается в связи с образованием жесткого скелета. При полной смачиваемости формируется мелкозернистая структура, так как образующаяся на поверхностях частиц и по границам зерен жидкая пленка приводит к их изоляции друг от друга. Однако с повышением температуры вследствие испарения и частичного вытекания жидкой фазы становится возможным непосредственный контакт между зернами, что приводит к росту кристаллов и собирательной рекристаллизации. Без жидкой фазы рост зерен начинается на 250—300 К ниже, кристаллы растут в основном локально, неоднородно, что способствует рекристаллизации. Если жидкой фазы недостаточно, то происходит припекание, миграция, рост отдельных зерен, которые могут оказаться центрами вторичной рекристаллизации. Таким образом, в результате жидкофазного спекания уменьшается температура спекания и имеет место другой механизм формирования структуры (чем без жидкой фазы).

Механизм действия жидкой фазы при спекании показан на рис. 4.10. В случае смачивания между твердыми частицами жидкая фаза образует манжету. Капиллярные силы ее направлены так, что они стягивают (приближают) частицы друг к другу, т. е. силы направлены к центру кривизны мениска (положительная капиллярная контракция) и облегчают спекание. Сила F, сближающая частицы, выражается уравнением

$$F = \sigma\left[\pi R^2 \sin^2\varphi\,(1/r_1 + 1/r_2) + 2\pi R \sin\varphi \sin(\varphi + \theta)\right],$$

где R — радиус частицы; r_1, r_2 — радиусы мениска, и зависят от количества жидкой фазы, ее поверхностного натяжения, угла сма-

чивания и радиуса частиц. Перенос вещества, направленный на уменьшение свободной энергии системы, обусловливается механизмами вязкого течения жидкости и взаимодействия с твердой фазой.

Возможны два случая жидкофазного спекания: отсутствуют реакции между твердыми телами и жидкостью; твердая фаза расплавляется в жидкой. Второй случай нехарактерен для РЭМ.

Горячее прессование совмещает в себе одновременно две операции — прессование и спекание. Главное преимущество метода — возможность получения из порошков материала с плотностью, близкой к теоретической. В известной мере метод конкурирует с выращиванием монокристаллов. При горячем прессовании температура более низкая, чем при обычном спекании. К поверхностным силам здесь добавляется *сила внешнего давления,* которая принципиально изменяет кинетику и механизмы уплотнения материала. Спекание в основном протекает в результате пластического течения, диффузия оказывает значительно меньшее влияние [2, 11].

В процессе горячего прессования, так же, как и при спекании, можно выделить *три стадии уплотнения,* но они по содержанию отличны от обычного спекания. *На первой стадии* под действием давления происходит перегруппировка частиц и интенсивный рост плотности до 90 % с помощью сдвига и скольжения границ частиц, приводящих к деформации *приконтактных зон.* При больших давлениях в объем пор могут перемещаться целые кристаллические блоки. *На второй стадии* эти процессы становятся более эффективными и возрастают силы диффузии. На третьей стадии происходит объемная деформация всех зерен структуры. Уплотнение при горячем прессовании можно рассматривать как *высокотемпературную деформацию (ползучесть) материала под давлением,* обусловленную скольжением по границам, течением поверхностной и объемной диффузии. При горячем прессовании $P \gg \alpha/r$. Для кинетики уплотнения на второй и третьей стадиях предложено уравнение $-\ln[(1-\gamma)/(1-\gamma_0)]=3P\tau/4\eta$, где γ — текущее значение плотности; γ_0 — плотность в момент приложения давления; P — удельное давление горячего прессования; η — вязкость материала. Оно не учитывает изменение вязкости и влияние размера частиц. Согласно существующим представлениям изменение вязкости во времени, обусловленное ростом зерна, может быть выражено уравнением $\eta_\tau=\eta_0(1+b\tau)$, $b=C\sigma V_м/L_0$, где η_0 — начальный размер частиц. Тогда $-\ln[(1-\gamma)/(1-\gamma_0)]=3[P/(\eta_0 b)]\times \times\ln(1+b\tau)/4$.

Теоретическое уравнение горячего прессования

$$\frac{dQ_\tau}{d\tau}=-3/4\,\frac{P}{\eta}\,Q_0\tau.$$

Скорость уплотнения $\ln(Q_\tau/Q_0)=-3P\tau/4\eta$, где Q_7 — пористость во времени; Q_0 — пористость в начале уплотнения ($\tau=0$). Имеются экспериментальные подтверждения этих уравнений.

Типичный график горячего прессования приведен на рис. 4.11. В начальной заготовке имеется значительная пористость, поэтому при температуре на 50—70 °С (К) ниже заметной усадки необходимо дать возможность для выхода газов. Это обеспечивается выдержкой до 10 мин без увеличения давления (ступенька на графике). Плотность горячепрессованных изделий значительно зависит от давления и времени выдержки под давлением при температуре прессования (рис. 4.12). При горячем прессовании к шихте предъявляются довольно жесткие требования: высокая однородность химического состава и реакционная способность шихты; отсутствие рыхлых агрегатов частиц; высокая и однородная дисперсность материала. Для эффективного уплотнения размеры частиц порошка желательно иметь не более 1 мкм, так как такие порошки имеют объемную усадку ~20 %, а с частицами 0,1 мкм — 50 %.

В горячепрессованных заготовках — высокие внутренние напряжения, что может привести к взрывоопасному трещинообразованию в холодном состоянии, поэтому изделия целесообразно подвергать обжигу, при котором можно также в случае необходимости вырастить зерна и улучшить электромагнитные параметры материала. Однако процессы рекристаллизации трудноуправляемы. Изготовленные изделия обычно подвергают механической обработке для придания формы и допусков на размеры. С этой точки зрения горячее прессование трудно назвать методом формования изделий.

Один из главных вопросов в технологии горячего прессования — это выбор материалов прессоснастки. В зависимости от вида прессуемого материала и режимов прессования могут быть использованы жаропрочные сплавы, карбид кремния и др. Между изделием и торцами пуансонов просыпают Al_2O_3, ZrO_2. Анализ работ по горячему прессованию различных РЭМ показывает, что метод следует применять там, где требуется высокая плотность

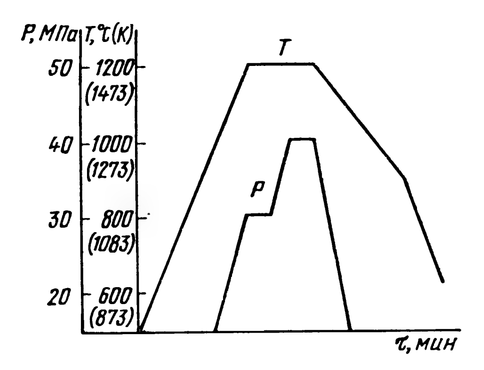


Рис. 4.11. График горячего прессования

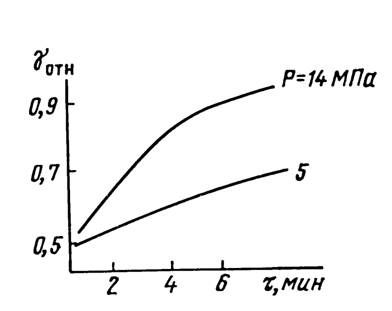


Рис. 4.12. Зависимость плотности материала от удельного давления при горячем прессовании

и твердость материалов с малой и однородной пористостью. Считают, что при горячем прессовании можно значительно снизить температуру спекания. При значительной разности этих температур и при условии получения высокой плотности у ферромагнитных материалов ухудшаются некоторые электромагнитные параметры. Следовательно, снижение температуры эффекта не дает. Применение горячего прессования расширяет возможности получения новых материалов с легкоуправляемыми твердофазными реакциями.

4.4. ОСНОВЫ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В самом общем виде рекристаллизация может быть определена как самопроизвольно протекающий при нагреве многостадийный процесс полной или частичной замены одних зерен данной фазы другими зернами этой же фазы, обладающими меньшей энергией и более высоким структурным совершенством. Разница между спеканием и рекристаллизацией в том, что в первом случае атомы, ионы перемещаются, главным образом, внутри отдельных частиц, а при рекристаллизации — от одного зерна к другому. Температура рекристаллизации несколько выше, чем при спекании. Движущие силы рекристаллизации обусловлены стремлением системы перейти в более равновесное состояние с меньшей суммарной поверхностью зерен [2, 11, 24, 44].

Процесс рекристаллизации происходит в результате формирования и миграции или только миграции *большеугловых границ*. Это области контактов (сочленения) кристаллических решеток соседних зерен, различно ориентированных в структуре и представляющих собой внутрифазовые межзеренные границы. В принципе это величина разориентирования зерен в структуре и углы этих границ могут достигать до 180°. *Малоугловые границы* — это границы между кристаллическими субзернами (блоками) внутри зерна, слегка разориентированными между собой, обычно не больше, чем на несколько градусов. Коэффициент диффузии по границам $D_{гр}$ в 10^2—10^3 раз превышает объемные значения $D_{об}$. Разница между указанными величинами зависит не только от разориентировки границ, но и от температуры (рис. 4.13), с понижением которой $D_{гр}$ убывает медленнее. Это связано с повышенной энергией границ из-за большой дефектности и некоторого различия в прочности межатомных связей поверхностных слоев по сравнению с объемом зерен. Энергию таких границ и натяжение называют *зернограничными* — $\gamma_{гр}$. При нагреве до температуры, обеспечивающей достаточную диффузионную подвижность атомов и миграцию границ, происходит самопроизвольный процесс уменьшения протяженности границ. Он является следствием миграционных процессов, роста одних зерен за счет других и выражает сущность рекристаллизации. При этом изменяется структурное совершенство, размеры и форма зерен, их распределение и даже *кристаллографическая ориентировка* (*текстура*).

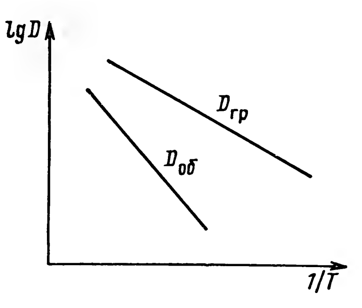


Рис. 4.13. Разница граничной и объемной диффузии при изменении температуры

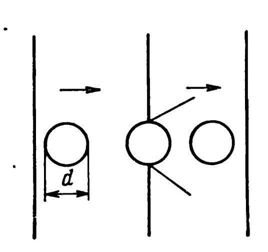


Рис. 4.14. Торможение фронта миграции границы дисперсным включением в зерне

Процесс рекристаллизации наиболее ярко проявляется у металлических материалов при их нагреве после холодной пластической деформации, когда кристаллическое строение основательно разрушается. После снятия внутренних напряжений (отдых) зарождаются новые центры зерен *(возврат)*, образуется их новая сетка и происходит рост *(полигонизация)*. Существующая теория рекристаллизации в основном и разработана для металлических материалов. Отдельные ее положения, очевидно, можно использовать и для керамических материалов. В отличие от металлов оксидные композиции обладают хрупкостью, пористостью и имеют в своем составе дисперсные частицы разных фаз, что повышает концентрацию дефектов в структуре. Если к тому же фазы отличаются по химическому составу и взаимодействуют между собой, то из-за встречной диффузии при высокой температуре могут дополнительно образовываться вакансии и микропоры при спекании материала. Неоднородность дефектов в микрообъемах приводит к градиенту распределения, что создает дополнительные движущие силы рекристаллизации. Избыточная свободная поверхностная энергия межзеренных границ составляет около 30 % от значения энергии всего материала (поверхностной и объемной). Это вызывает термодинамическую нестабильность системы, приводящую при диффузии к самопроизвольному уменьшению площади межкристаллических границ.

Различают три стадии рекристаллизации — *первичную, собирательную* и *вторичную*. Одновременное их протекание встречается редко. Обычно проявляется одна из стадий, притом любая, или две.

Движущие силы. Основное уравнение рекристаллизации в общем виде выражает скорость миграции границ зерен и вид $V=\mu(P_{дв}—P_{торм})$, где μ — подвижность границы; $P_{дв}$, $P_{торм}$ — движущие и тормозящие силы процесса.

Объектами, препятствующими рекристаллизации, могут быть дисперсные включения других фаз, поры, атомные сегрегации и тому подобное, при обходе которых происходят задержка и отклонение фронта движения частиц (рис. 4.14). Значение $P_{торм}$ опре-

деляется уравнением Мак-Лина $P_{торм} = 3f\gamma_{гр}/d$, где f — объемная доля барьерных частиц; d — размер барьерных частиц.

Движущие силы процесса составляют комплекс сил (ΔE, $\Delta\varphi$, ΔD, ΔR и $\Delta\sigma$), которые зависят от большого числа факторов.

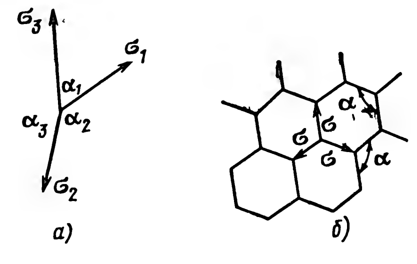


Рис. 4.15. Изображение поверхностного натяжения трех стыкующихся зерен:
а — общий случай; б — стабильная структура

Градиент объемной энергии активации ΔE зависит от разориентировки кристаллов в различных кристаллографических направлениях и количества дислокаций в структуре. В хрупких материалах из-за отсутствия пластичности эта энергия очень мала, в то время как у металлов она составляет одну из главных движущих сил.

Модуль отклонения углов в тройных стыках зерен от 120° $\Delta\varphi$. Для общего случая (рис. 4.15,*а*), когда силы натяжения и углы между ними на стыке трех зерен разные , то для равновесия системы необходимо условие $\sigma_1/\sin\alpha_1 = \sigma_2 \sin\alpha_2 = \sigma_3/\sin\alpha_3$, из которого следует, что если границы между зернами образуют тупые углы ($>90°$) и обладают одинаковой энергией, то двугранные углы равны 120°. Тогда стык, в котором пересекаются границы, будет обладать равновесным зернограничным натяжением $\Sigma\sigma_i = 0$. Такое равновесие может быть только при числе сторон зерен $n = 6$ с равными размерами и прямыми границами (рис. 4.15.,*б*). Это идеальный вариант, когда зерна будут уравновешены и рост их при рекристаллизации исключен. Чем больше угол стыка отличается от 120°, т. е. больше модуль $\Delta\varphi$, тем больше движущая сила миграции стыка. В реальных условиях $6 > n > 6$.

В условиях воздействия температур за счет зернограничного натяжения структура зерен будет стремиться к равновесию $\Sigma\sigma = 0$, т. е. каждый угол — к 120°. Механизм в этом случае будет зави-

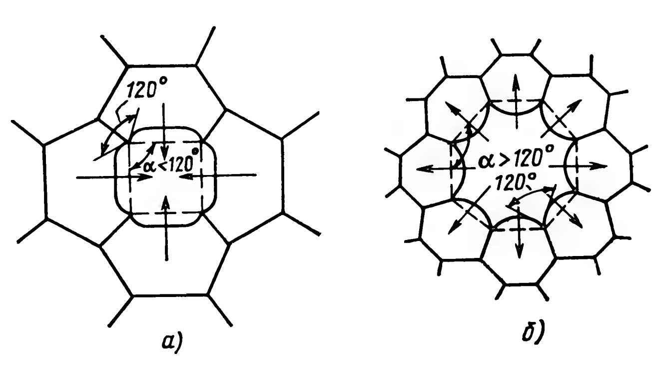


Рис. 4.16. Миграция границ зерен с числом сторон:
а — менее 6; б — более 6

сеть от числа сторон зерна. Стремление к равновесию приводит к изгибу границ стыка, и угол между ними будет определяться касательными к поверхностям изгиба (рис. 4.16). При $n<6$ (в данном случае $n=4$) границы стремятся к выпуклости, т. е. выгибаются в сторону соседних зерен и центр кривизны будет в зерне с $n<6$. Это создает движущую силу $F=2\sigma/r$ (r — радиус выпуклости) для миграции границ, которая направлена к центру данного зерна. Во втором случае $n>6$ (в данном случае $n=8$) имеет место обратная картина, т. е. границы стремятся к вогнутости и это порождает силу, движущую границу в сторону соседних зерен.

На вогнутой стороне границ положение атомов более устойчивое, чем на выпуклой, поэтому частота перескока их на вогнутую сторону больше, чем в обратном направлении. В результате граница между зернами одной фазы, приближаясь к равновесному состоянию, мигрирует к центру своей кривизны и должна спрямляться. И зерна с $n>6$ будут расти при миграции границ в направлении вне зерна и увеличиваться за счет соседних зерен. В зернах с $n<6$ границы мигрируют вовнутрь, т. е. их размеры будут уменьшаться. Направление миграции границ по Пинесу определяется тем, что в двух смежных зернах, разделенных неплоской границей, создается градиент концентрации вакансий из-за механических напряжений. При этом выпуклая поверхность сжата и концентрация вакансий в ее поверхностном слое понижена (дефицит вакансий), вогнутая поверхность растянута и имеет избыток вакансий. В результате на границе образуется градиент вакансий, который и приводит к диффузионной миграции атомов от выпуклого зерна к вогнутому. Стремясь уйти от неуравновешенности сил граничного натяжения, крупные зерна в процессе рекристаллизации растут за счет мелких с выпуклыми гранями.

Градиент размера соседних зерен ΔD. Энергия кристаллитов представляет собой сумму объемной и зернограничной энергий. Чем меньше размер зерна, тем больше доля зернограничной энергии в общем балансе энергии, соответственно больше и суммарная энергия на единицу объема. Если принять для упрощения, что соседние зерна с одинаковой объемной энергией имеют форму куба с размерами $D_2>D_1$, то разность зернограничной энергии, приходящаяся на единицу объема, и составляет движущую силу процесса:

$$P_{\text{Дв}}=3\gamma_{\text{гр}}(1/D_1-1/D_2)=3\gamma_{\text{гр}}\Delta D/D_1D_2.$$

Эта сила существенна при $D_2/D_1\geqslant 5$.

Кривизна границы $\Delta R=R_\infty-R_{\text{н}}$ определяет отклонение формы границы от прямой линии. Разные значения ΔR порождают разные значения $\Delta\sigma$, вносящие свой вклад в общий баланс движущих сил рекристаллизации. Однако в керамике иногда наблюдалось [24], что аномальные явления при рекристаллизации, связанные с резким ростом зерен, происходили при почти совершенно прямолинейных границах. В этом случае соображения о поверх-

ностном натяжении и кривизне границ, очевидно, малоприемлемы. Соотношения движущих сил рекристаллизации керамики в общем случае в первом приближении следующие: $P_{\Delta\varphi} > P_{\Delta D} > P_{\Delta R} > P_{\Delta\sigma}$.

Если условия благоприятствовали формированию однородной по величине зерна микроструктуры, в которой зерна в сечении шлифа имеют форму шестиугольников, а углы в тройных стыках близки к 120°, то такая структура отличается очень высокой термической стабильностью. Нагрев вплоть до высоких температур не вызывает заметного укрупнения зерна, даже если их абсолютный размер очень мал — микрометры и менее. Стыки более чем из трех границ—нестабильны [44].

Градиент объемной энергии активации — основной признак *первичной стадии рекристаллизации* металлов. Распределение зерен по размерам при этом существенно не меняется. В керамических материалах, обладающих хрупкостью и абразивностью, при их обработке (измельчении, прессовании и т. д.) пластическая деформация практически отсутствует. Поэтому считают, что в керамике первичная стадия рекристаллизации не имеет места, определяющими являются собирательная и вторичная стадии.

Собирательная рекристаллизация — процесс роста одних зерен данной фазы за счет других с практически равной объемной энергией и близкими размерами, отличающимися не более, чем в 3—4 раза, из-за миграции границ зерен. Движущей силой является неуравновешенность зернограничного натяжения в тройных стыках границ зерен $\Delta\varphi$ и кривизна границ ΔR. Эта сила соответствует разнице между значениями свободных энергий исходного тонкозернистого материала и крупнозернистого, образовавшегося в результате уменьшения поверхности межзеренных границ и суммарной поверхностной энергии.

Процесс рекристаллизации идет в направлениях к центрам кривизны границ зерен. При этом кривизна уменьшается и границы спрямляются. Степень кривизны меняется при увеличении числа сторон от $n<6$ до $n>6$ (рис. 4.17). Радиус кривизны тем меньше, чем больше n отличается от 6. На рисунке стрелками показано направление миграции границ. Особенность собирательной рекристаллизации — отсутствие зерен, обладающих предпочтительными условиями роста перед другими. В зависимости от

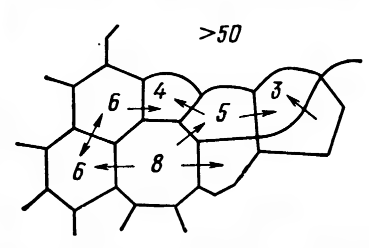


Рис. 4.17. Направление миграции границ в зернах с различным числом граней

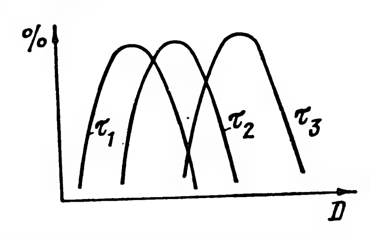


Рис. 4.18. Смещение распределения зерен при увеличении времени собирательной рекристаллизации: $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$

характера неуравновешенности разных стыков один может мигрировать в направлении от зерна, увеличивая его площадь, другой — внутрь этого же зерна, уменьшая площадь. В процессе собирательной рекристаллизации происходит *статически однородное укрупнение зерна.* С увеличением времени τ кривые постоянно смещаются в сторону более крупных зерен, не меняя своего характера (рис. 4.18 для Ni, Si). Скорость роста зерен на этой стадии заметно ниже, чем на первичной и определяется уравнением $V_p = k(\gamma V/D)\exp(-Q/RT)$, где k — коэффициент; V — объем грамматома; D—средний размер зерна; Q—энергия активизации при рекристаллизации.

Вторичная рекристаллизация — это процесс неравномерного (предпочтительного) роста отдельных зерен (центров вторичной рекристаллизации) с равной объемной энергией за счет других однородных по размерам (стабилизированных) зерен той же фазы, осуществляемый миграцией границ. Для развития этой стадии необходимы повышение температуры и увеличение времени выдержки. Если одно зерно вырастает до такого размера, что оно имеет значительно больше сторон, чем соседние зерна (рис. 4.17, где $n>50$), то кривизна (вогнутость) каждой стороны увеличивается и рост такого зерна происходит интенсивно. Система в этом случае приобретает большую неустойчивость. При определенных критических значениях τ и T наступает момент прорыва и скорость V_p скачкообразно возрастает. Процесс приводит к образованию аномально крупных зерен, в 10—100 раз превышающих размеры основной массы зерен.

Окончательный размер зерна ограничивается столкновением смежных центров вторичной рекристаллизации, поглотивших окружающую их тонкодисперсную матрицу. Чаще всего это происходит тогда, когда непрерывный рост зерен сдерживается примесями, включениями второй фазы, порами и т. п. Неоднородность их растворения или коагуляции является одним из обязательных условий вторичной рекристаллизации. Такая неоднородность структуры закладывается на предшествующих операциях предварительного синтеза, измельчения порошка, формования изделий и т. п. В этих условиях единственными границами, способными двигаться, будут те, кривизна которых больше средней кривизны остальных зерен. Это означает, что расти могут только крупные зерна. Если в начале рекристаллизации скорость роста зависит от n, то когда зерно вырастет, кривизна его границ будет определяться размером основных зерен и будет пропорциональна $1/D$.

Движущей силой вторичной рекристаллизации является градиент размеров соседних зерен ΔD, который должен быть больше пятикратного, или градиент поверхностной энергии $\Delta\sigma$. В этом процессе происходит *сфероидация пор.* Вторичной рекристаллизации присущи следующие особенности:

для начала процесса нужен инкубационный период для формирования центров (зародышей) вторичной рекристаллизации;

должны быть реализованы факторы, обеспечивающие прекра-

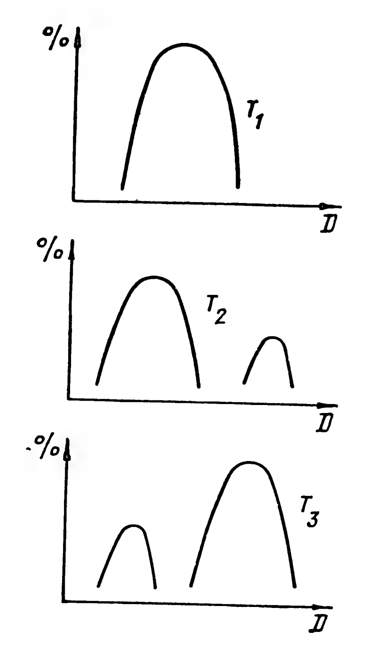


Рис. 4.19. Изменение распределения зерен при изменении температуры вторичной рекристаллизации: $T_1<T_2<T_3$

Рис. 4.20. Схема установки для выращивания кристаллов из раствора в расплаве

щение нормального роста зерен, например остановка миграции границ дисперсными включениями второй фазы или порами;

для начала процесса необходим нагрев выше определенной температуры вторичной рекристаллизации. Температурный интервал между началом и концом процесса незначительный для металлов и широкий — для керамических материалов;

источником всех движущих сил является энергия границ зерен;

центры вторичной рекристаллизации не зарождаются вновь, а образуются при ускоренном росте отдельных зерен матрицы, находящихся в благоприятных условиях. Причины формирования центров пока не выяснены.

Для вторичной рекристаллизации характерна асимметрия в распределении зерен по размерам (рис. 4.19). *Мера разнозернистости* определяется уравнением, $\Delta D/D=\Sigma|D-D_i|N_k 100/D$, где D и D_i — соответственно средний и конкретный размеры зерен; N — число зерен. Для однородной структуры $\Delta D/D=30$—35 %; $D_{max}/D=2{,}5$—3.

Кривые на рис. 4.19 указывают на незавершенность процесса. Теоретически при полном его завершении рекристаллизация должна привести к превращению поликристалла в монокристалл. На практике вряд ли это реально, так как нужны большие выдержки при повышенных температурах. Отдельные компоненты, например ZnO в ферритах, могут испариться и нарушить химический состав

материала; создать равновесную среду в этих условиях практически невозможно. В процессе рекристаллизации всегда найдутся причины, останавливающие рост зерен.

4.5. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Современное развитие радиоэлектронной техники требует материалов с высоким кристаллографическим совершенством и чистотой. Традиционные методы керамической технологии не могут обеспечить заданного уровня характеристик. Существует несколько методов выращивания монокристаллов — из расплава, раствора и газовой среды. Разработаны технологические процессы выращивания монокристаллов керамических материалов с различными кристаллическими решетками с относительной плотностью, практически равной рентгеновской (теоретической). Каждый метод выращивания имеет свои специфические особенности, достоинства и недостатки, что и определяет его применение [1, 4, 11, 12, 40, 50]. Из монокристаллических полуфабрикатов изготавливают детали разных размеров и форм: цилиндры, диски, сферы, стержни, пластины и т. д.

Метод выращивания из раствора в расплаве. Сущность метода — в выделении растущих кристаллов из расплава шихты, растворенной в легкоплавком нелетучем веществе. При медленном охлаждении расплава избыточное, по сравнению с равновесным, количеством материала выделяется в виде монокристаллов различной величины. В качестве растворителей используют оксиды, разлагающиеся соли или их сочетания: PbO, PbF_2, B_2O_3, Bi_2O_3, $BaCO_3$, Na_2CO_3, тетраборнокислый натрий и др. В расплавленном состоянии они должны хорошо растворять исходные компоненты кристаллизующегося материала, но не их твердые растворы. После затвердевания кристаллы должны без особых трудностей отделяться от растворителя. Иногда в состав флюсов вводят добавки, например борный ангидрид, который уменьшает вязкость расплава и ускоряет процесс.

Основу технологии составляют операции: по дозировке исходных компонентов; смешению и помолу шихты; наплавлению и прокаливанию ее; собственно кристаллизации; отмывке; сушке и отбраковке монокристаллов. Для ферритов, например, перемешивание и измельчение ведут в вибромельнице сухим способом 30 мин при соотношении масс шихты и шаров, равном 1 : 10. После просева большую часть порошка засыпают в платиновый тигель, который неплотно закрывают платиновой крышкой и помещают в печь для наплавления, температура которого в зависимости от материала 850—1200 °C (1123—1473 K) время выдержки 1 ч, охлаждение с печью. Затем в тигель с наплавленным материалом загружают оставшуюся часть шихты, прокаливают при $T = 600$ °C (873 K) 2 ч, и плотно закрывают крышку. Место соединения крышки с тиглем герметизируют огнеупорной замазкой из оксида алюминия, огнеупорной глины и шаматного порошка.

Выращивают монокристаллы в установке (рис. 4.20) — это печь *8* с силитовыми нагревателями и опускающимся подом. Для равномерности температурного поля и недопущения прямого облучения тигля нагреватели *6* защищают цилиндрическим карборундовым экраном *7*. Тигель с расплавом *5* устанавливают на под *4*, который может вращаться со скоростью 25—30 об./мин механизмом *2* для выравнивания температуры. Механизм *3* служит для вертикального перемещения тигля. Измеряют температуру термопарами *1*, которые выведены на потенциометр. Для ферритовых материалов режимы выращивания кристаллов: $T=1100$—1400 °С (1373—1673 К), температура плавления большинства ферритов превышает 1600 °С (1873 К); $\tau=10$—20 ч; охлаждение со скоростью 0,5—2,0 °С/ч в течение 25—40 ч до заданной температуры, а затем на воздухе или с закалкой. После охлаждения выращенные кристаллы отделяют от затвердевшего расплава в нагретом 20 %-ном растворе азотной кислоты. Применяют также способ слива расплава в вакууме. Иногда при выращивании могут образовываться несколько ферритов с различными решетками, для разделения которых можно использовать магниты с учетом разницы в значениях температуры точки Кюри; различаются кристаллы и по внешнему виду. Кристаллы не превышают нескольких миллиметров.

Есть разновидность этого метода, заключающаяся в *наращивании кристаллизующегося образца на ориентированную затравку*. Она опускается нижней частью в раствор, вращается со скоростью около 130 об./мин; в процессе роста кристалла производится охлаждение со скоростью 0,1—0,8 °С/ч. Таким способом можно выращивать одиночные кристаллы с размерами до 20×25 мм.

Выращивание кристаллов сопровождается *ростовыми дефектами*, создающими значительные внутренние напряжения в материале. Эти дефекты в значительной степени можно устранить обжигом. Недостатки метода: возможное загрязнение монокристаллов флюсами-растворителями, наличие в производстве платиновых тиглей, жесткие режимы охлаждения расплава, сложная механическая обработка изделий. Однако метод позволяет выращивать кристаллы с достаточно большой скоростью — до нескольких миллиметров в час.

Метод Чохральского — один из основных методов, применяемых в технологии выращивания полупроводниковых монокристаллов. Его используют и при получении монокристаллических ферритов. Сущность метода — в вытягивании монокристалла на затравку с поверхности расплавленного исходного материала с использованием сил поверхностного натяжения (рис. 4.21). Установка состоит из кварцевого цилиндра *1*, графитового тигля *6*, в который вставлен кварцевый тигель *7*. Графит служит для приема энергии от индуктора токов высокой частоты 9, но может использоваться и электрическая нагревательная печь. Если подплавленную затравку *4* на стержне *10* поднимать медленно и со вращением, то

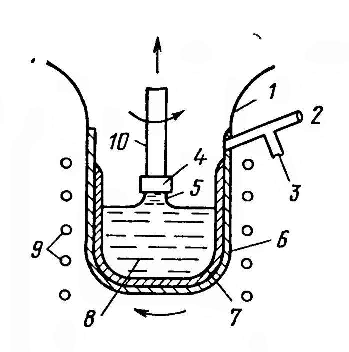


Рис. 4.21. Схема установки вытягивания монокристаллов по методу Чохральского

за ней, из-за поверхностного натяжения, будет тянуться и затем кристаллизоваться слой *5* расплава *8*. Через патрубок *3* в установку можно вводить защитные газы или создавать вакуум. Через смотровое окно *2* наблюдают за процессом. Температура в камере роста кристалла поддерживается с точностью ±0,1°C (K), что в некоторой степени достигается вращением (10 об./мин) тигля в сторону, обратную вращению затравки. Скорость вытягивания составляет около 6 мм/мин. Изменением скорости и температуры в известной мере удается регулировать диаметр монокристалла. Описанная технология типична для элементарных полупроводников.

При выращивании ферритов этим методом в режимах технологии есть принципиальные отличия [12]. Для достижения стабильного равновесия и однородности состава материал плавят в течение 5—7 суток. Со времени соприкосновения поверхности расплава с концом охлаждаемого водой затравкодержателя делают выдержку несколько суток, что необходимо для образования зародышевого кристалла. Затем тигель очень медленно опускают со скоростью 12—13 мм в неделю, снижая температуру расплава по программе и поддерживая непрерывный контакт между расплавом и зародышем.

Основные преимущества метода Чохральского: непрерывность процесса выращивания; свобода роста кристаллов (нестесненности), что обеспечивает минимальные напряжения в материале, однородность состава; возможность выращивания монокристалла с заданной формой поперечного сечения и визуального наблюдения за процессом. Трудности процесса заключаются в том, что температура плавления выше температуры диссоциации некоторых оксидов, например железа в ферритах. Однако недостаток можно нивелировать, если подобрать соответствующий флюс, способный образовывать с ферритом эвтектику, температура плавления которой меньше температуры диссоциации оксида железа. Аналогичный эффект дает создание равновесной среды для данного состава и температуры, но в отдельных случаях давление очень велико, например для феррита кобальта — 60 МПа. Тогда целесообразно применить другой метод выращивания монокристалла, например из раствора в расплаве. Тигли для ферритовых расплавов должны быть платиновые или платино-иридиевые. В качестве защитной среды можно использовать газ CO_2.

Примером разновидности метода Чохральского может служить *двухступенчатый процесс*. Первая ступень — вытягивание монокристаллической були из расплава в защитной атмосфере, как

это было показано для полупроводников. В результате получают двухфазный кристалл с когерентной структурой и упорядоченной кислородной решеткой (например, типа шпинели). Вторая ступень — обжиг с длительной выдержкой в окислительной среде при температуре, достаточной для быстрой диффузии ионов металлов в тетра- и окта-позиции основной решетки. При этом монокристалл превращается в однофазную композицию по всему объему були.

Для получения монокристаллов можно использовать и **метод зонной плавки.** Стержень из поликристаллического материала закрепляется в зажимах в кварцевой печи и расплавляется в виде узкой полосы.

Разогрев можно производить с помощью токов высокой частоты или электронной бомбардировки. Нагревательное устройство может передвигаться возвратно-поступательно вдоль стержня и вместе с ним будет перемещаться зона проплавления материала. Соответствующая скорость, температура и время могут создать условия для получения монокристаллической структуры.

Зонная плавка может успешно применяться для очистки от примесей Ca, Cu, Mn, Si, Fe и других, например в полупроводниках. Примеси обладают более низкой энергией активации, чем основной материал в расплавленном состоянии, поэтому по мере продвижения жидкая зона все больше ими насыщается и переносит примеси к концам заготовки, которые затем обрезают и направляют в переплав. Для управления этим процессом используют *явление сегрегации* (неодинаковость растворимости примесей в жидком и твердом состояниях). Перед надвигающейся зоной (на *фронте плавления*) твердая фаза плавится и питает зону новым материалом. За зоной (на *фронте кристаллизации*) затвердевает более чистое вещество, чем в зоне плавления, если коэффициент распределения примесей в материале менее единицы.

Метод Вернейля применяют для получения крупных кристаллов с плавлением материала в кислородно-водородном пламени. Этим методом можно получать даже тугоплавкий корунд, $T_{пл}$ = =2050°C (2323 K). Принцип работы установки состоит в следующем (рис. 4.22). В резервуар *2* с сетчатым дном засыпают шихту и подают ее рав-

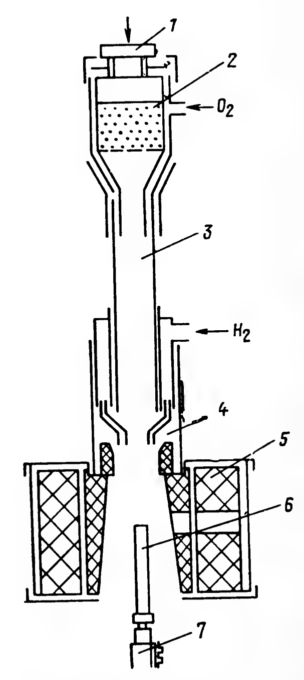


Рис. 4.22. Схема установки Вернейля

номерной струйкой по системе *3* через зону пламени *4* горелки на установленную в печи *5* вращающуюся жаропрочную свечу-кристаллоносец *6*. Для непрерывной и равномерной подачи порошка в печь используют ударное устройство *1*. Частицы, подплавляясь по пути падения, на кристаллоносце сначала образуют конус из спеченных образований и затем из вершины вырастает монокристалл. По мере его роста свеча с помощью устройства *7* плавно и медленно опускается вниз таким образом, что поверхность жидкой фазы (фронт кристаллизации) на кристалле остается на постоянном уровне и проходит через температурный фокус пламени. Между скоростью подачи шихты, размером растущего кристалла и скоростью его опускания должно существовать определенное соотношение.

При выращивании ориентированных кристаллов на свечу устанавливают затравку в виде ориентированного осколка такого же материала. Повышая температуру пламени, верхушку затравки оплавляют и на нее направляют распыленную шихту, которая при кристаллизации образует основание монокристалла. Так можно вырастить крупные направленные образцы диаметром 7—9 мм и длиной до 50 мм и более. Кислород и водород подаются по той же системе *3*, и в горелке образуют горячую смесь. Отношение объемов указанных газов в пламени составляет примерно $H_2:O_2=0,7:1$.

Преимущества метода Вернейля — в отсутствии загрязнения растущего кристалла и платиновой оснастки. Но высокая температура процесса создает в кристаллах внутренние напряжения; возможны испарения и восстановление отдельных компонентов, что нарушает стехиометрию состава материала.

Можно использовать в этом методе плазменную горелку. Распыленный оксид очень равномерно подают с потоком газа в зону плазмы, которую предварительно ионизируют ВЧ генератором мощностью, например, 9 кВт, работающего на частоте 5 МГц. Монокристалл образуется на опорной трубке из оксида алюминия со скоростью 1—2 мм/ч. Общая продолжительность выращивания составляет около 5 ч. Возможно применение затравок.

Метод Бриджмена состоит в кристаллизации расплавленной керамики при ее медленном охлаждении в тигле, плавно перемещаемом в печи через зоны нагрева с разной температурой. Для предотвращения процессов разложения твердых растворов при высокой температуре 1500—1600 °С (1773—1873 К) и их окисления при низкой температуре выращивание кристаллов ведут в регулируемой среде, которая может изменяться от окислительной до нейтральной. Температура расплава должна быть немного на 30—40 °С (К) выше температуры плавления. После необходимой выдержки тигель со скоростью 3—8 мм/ч опускают по каналу специальной, например шахтной печи. С определенного момента скорость охлаждения можно увеличить до 50 К/ч, но в инертном газе. Этим методом выращивают монокристаллы с размерами до 20×40 мм.

Особо следует отметить успешно развивающуюся технологию выращивания монокристаллов в космическом пространстве, обладающем уникальным сочетанием свойств: глубокий вакуум, высокая и низкая температуры, невесомость, радиоактивные излучения высоких энергий, микрогравитация. Степень изменения этих свойств можно регулировать. В космосе уже получены многие материалы в монокристаллическом состоянии на специально созданном технологическом оборудовании с уникальным сочетанием структурных, электрофизических, оптических и других свойств.

4.6. ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ

Гидротермальный синтез (*кристаллизация*) лежит в основе метода выращивания монокристаллов, сущность которого — в использовании водных растворителей при высоких давлениях (до 300 МПа) и температурах 400—700 °С (673—973 К) для последующего выращивания монокристаллов различных веществ, практически нерастворимых при нормальном давлении в воде и органических растворителях. Снижение температуры процесса уменьшает их растворимость, и вещества выкристаллизовываются из водного раствора. С помощью гидротермального синтеза можно получать такие материалы, как карбонаты кальция, кобальта, марганца, оксиды алюминия, вольфрама и др. Этим методом получены монокристаллы ферритов, наибольшее применение он нашел в технологии выращивания монокристаллического кварца [1, 11, 12, 50].

Основные достоинства гидротермального метода: высокая скорость роста крупных кристаллов (для кварца до 6.35 мм в день при массе кристалла 800 г); сравнительно низкая температура процесса (в сравнении с плавлением); одновременность выращивания на затравках большого числа образцов; высокое качество и однородность кристаллов; доступность регулирования процесса; небольшие термические напряжения в материале. При использовании замкнутой системы и регулирования состава среды можно создавать окислительные и восстановительные условия. Это позволяет синтезировать кристаллы, выращивание которых другими методами затруднительно или невозможно. Гидротермальные растворы имеют низкую вязкость и плотность их сильно зависит от температуры. Это приводит к быстрой *конвекции* и очень эффективному *переносу растворенного вещества,* благодаря чему кристаллы растут быстро. Недостатки гидротермального метода сводятся в основном к жестким правилам техники безопасности, обусловленным применением оборудования, работающего при высоких давлениях в сочетании с нагревом. Против взрывоопасности необходимо применять ряд специальных мер. Помимо прочности сосуд должен обладать химической инертностью в щелочных и кислых средах, что требует применения дорогостоящих материалов (платина, золото и серебро). К недостаткам относят

также длительность процесса и невозможность наблюдения за ним.

Гидротермальный процесс проводится в автоклавах (рис. 4.23), помещаемых в печь и дополнительно подогреваемых снизу. Шихту *3* помещают в более горячую зону у дна сосуда (зона растворения), а рамку с затравочными кристаллами *1* — в верхней зоне (зоне кристаллизации). Зоны разделены между собой перфорированной перегородкой *2*, что создает почти изотермические области, причем в верхней обеспечиваются условия для роста кристаллов одинаковых размеров. По мере приближения температуры к рабочей, шихта начинает растворяться и насыщает раствор. Верхняя часть автоклава менее нагрета, поэтому здесь раствор становится *пересыщенным* и кристаллизуется на затравках. Благодаря конвективным потокам, обусловленным перепадом температур ΔT и зависящим от положения перфорированной перегородки, раствор, обогащенный веществом в нижней части, поднимается наверх в зону роста кристаллов; после *обеднения концентрации* он уносится обратно вниз. Этот непрерывный цикл растворения и кристаллизации позволяет выращивать крупные кристаллы.

Конструкции автоклавов: низкого давления обычно стеклянные или кварцевые с $T \leqslant 300\,°C$ (573 K) и $P \leqslant 1$ МПа (возможно визуальное наблюдение за процессом); стальные с вкладышами из серебра или платины с $T \leqslant 400°$ (673 K) и $P \leqslant 50$ МПа; сварные с $T \leqslant 500\,°C$ (773 K) и $P \leqslant 300$ МПа. В последнем случае для извлечения монокристаллов часть сосуда распиливают. Для герметизации сосуда применяют затворы с различными уплотнениями. В качестве печи может быть использована кварцевая труба с неравномерной обмоткой нагревателя (например, нихрома) для соответствующего распределения температуры. Для выращивания

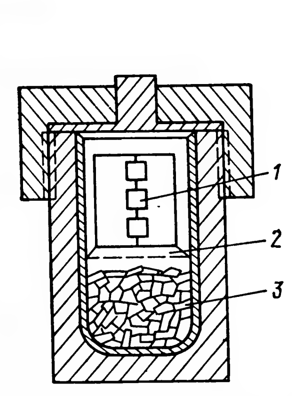


Рис. 4.23. Схема установки гидротермального выращивания монокристаллов

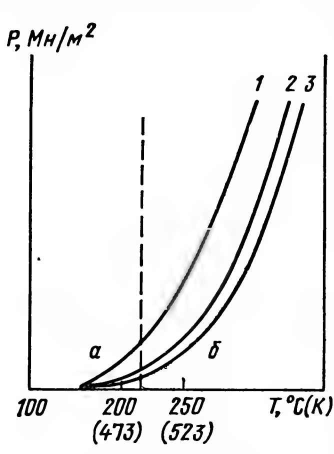
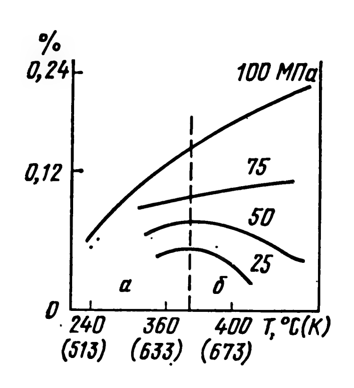


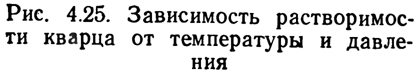
Рис. 4.24. Фазовая диаграмма для трехводных систем (заполнение автоклава 85 %)

монокристаллов в автоклаве создают необходимые термодинамические условия, для чего должны быть известны фазовые диаграммы водной системы. Технология выращивания монокристаллов сходна с кристаллизацией из водных растворов при комнатной температуре.

Выращивание монокристаллов кварца (низкотемпературная модификация α—SiO_2). Кварц обладает хорошими пьезоэлектрическими, акустическими, оптическими и диэлектрическими свойствами. Для выращивания кварца можно применять систему Na_2O — —SiO—H_2O. Фазовая диаграмма в координатах давление — температура при постоянном объеме показывает термодинамические условия стабильности этой системы (рис. 4.24). Изотермическая область *а* определяет существование в системе двух фаз (жидкость+пар), *б* — одной фазы. Кривая *1* представляет собой зависимость для H_2O; *2* — кривая для H_2O при $\Delta T=40$ °C (K); *3* — для системы $H_2O+NaOH+SiO_2$ при $\Delta T=40$ °C (K). Степень снижения давления для каждой температуры зависит от концентрации минерализатора и растворимости кристаллизуемого вещества. Чем они больше, тем сильнее снижается давление. Минерализатор — это вещество в водном растворе, без которого кристаллизация либо не наступает, либо замедлена. Он повышает растворимость за счет образования новых растворов, увеличивает насыщение раствора и скорость роста кристаллов. В случае применения минерализатора даже в небольших количествах равновесная температура фазового перехода может быть смещена на 50 °C (K) и давление снизится на 15 % по сравнению с чистой водой. Растворимость кварца в чистых водных растворах даже при $T=400$ °C (673 K) и давлении 160 МПа столь мала, что за продолжительный период времени признаков кристаллизации не обнаруживается. Слишком малые добавки — малоэффективны; при значительных их количествах наряду с кварцем могут выделиться из раствора другие кристаллы. Минимальная молярная концентрация минерализатора, при которой хорошо растут кристаллы, для $NaOH$ составляет около 0,25 моля; при 0,4-мольном растворе наряду с α-кварцем образуется силикат Na. Эффективными минерализаторами являются $NaOH$, $NaCO_3$, KOH, K_2CO_3; могут применяться и кислоты.

Растворимость кварца — один из показателей технологического процесса выращивания монокристаллов из него. Кварц устойчив только при температуре ниже 573 °C (846 K), следовательно, и температура кристаллизации его не должна превышать этого значения. Только в гидротермальных условиях в присутствии минерализатора можно добиться растворимости кварца и нужных условий быстрой кристаллизации. Однако для этого нужно создать определенные условия (рис. 4.25). На диаграмме *а* — область существования системы кварц — вода; *б* — область существования системы кварц — водяной пар. Для технологии важно знать растворимость кварца, ее можно определить по методу массовых потерь. Взвешенные образцы материала помещают в гидротер-




Рис. 4.25. Зависимость растворимости кварца от температуры и давления

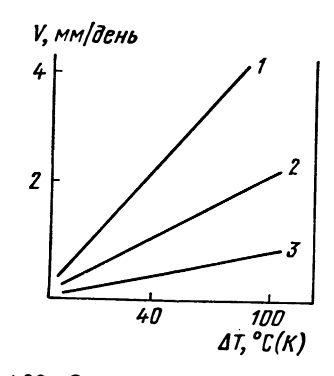


Рис. 4.26. Зависимость скорости роста монокристаллов от технологических факторов

мальный сосуд и выдерживают в изотермических условиях некоторое время при различных значениях T, P и степени заполнения автоклава и определяют потери массы в результате растворимости образцов. В тех интервалах, где температурный коэффициент растворимости изменяется резко, там и происходит высокое пересыщение раствора, благоприятствующее выращиванию монокристаллов.

Важным показателем процесса является температура и ее перепад ΔT в нижней и верхней части автоклава. Представление о взаимосвязи этих технологических факторов со скоростью роста кристаллов (V, мм/день) может дать рис. 4.26 (*1* — T=380 °C (653 К), заполнение объема 80 %; *2* — T=347 °C (620 К), заполнение объема 80 %; *3* — T=307 °C (580 К), заполнение 85 %), из которого видно, что последняя зависит от ΔT практически прямолинейно. Эффективное же значение ΔT в данном сосуде наряду с другими факторами зависит от доли отверстий в площади перегородки (степени открытия). Даже при одинаковых внешних перепадах температур значения внутренних ΔT могут различаться в зависимости от характера перегородки. Однако если значения скоростей пересчитать с учетом изменения ΔT из-за разной степени открытия перегородки, то скорости окажутся постоянными. Зона кристаллизации в промышленных сосудах может иметь длину около 3 м, кристаллы растут по всей длине одинаково, так как условия почти изотермические.

Немалую роль играет степень заполнения автоклава. Обычно она не превышает 80 % для систем на основе NaOH и Na_2CO_3. При увеличении до 87 % (T=400 °C, 673 К) значительно увеличивается скорость роста, но ухудшается совершенство кристаллов. На процесс выращивания влияет соотношение площадей растворяемой поверхности и площади растущих поверхностей кристаллов. Если она больше пяти, то скорость роста постоянна. При уменьшении соотношения уменьшается и скорость.

Для регулирования свойств α-кварца иногда используют примеси. Их выбирают из расчета равенства валентности и радиусов атомов с кремнием Si^{4+}. По мере повышения концентрации примесей скорость роста уменьшается и кристаллы растут менее совершенными. Структуру кристаллов можно ориентировать, для чего применяют специальные затравки, облучение рентгеновскими лучами и т. п.

Кинетические условия выращивания монокристаллов определяют следующие технологические показатели процесса: давление в автоклаве P; температура кристаллизации и разность температур ΔT в зонах растворения $T_р$ и кристаллизации $T_{кр}$; процент заполнения объема автоклава; концентрация минерализатора; степень открытия перфорированной перегородки; специальные условия. В качестве примера для кварца можно привести следующие данные: $P=140$ МПа, $T_р=400$ °C (673 K), $T_{кр}=360$ °C (633 K), $\Delta T=40$ K, степень заполнения объема — 80 %, состав растворителя NaOH — 1 м, степень открытия решетки — 5 %.

Для выращивания монокристаллов ферритов больше применяют метод из растворов в расплавах. Но если при нормальном давлении не удается получить ферриты с требуемым катионным составом, то прибегают к гидротермальной технологии. Процесс проводят в небольших автоклавах из нержавеющей стали под давлением 150—300 МПа. В расплавленном состоянии феррит очень агрессивен, поэтому в автоклав помещают вкладыши из Ti, Ag, Au или Pt. В зависимости от вида раствора температура процесса может быть 375 (648)—725 °C (998 K). В качестве растворителя используют, например, NH_4Cl. При диссоциации этого соединения образуются ионы аммония NH_4^+ и гидроксила $(OH)^-$, который, взаимодействуя с F_2O_3, превращает его в ион Fe_2O_4 с образованием феррита двухвалентного металла Me^{2+}. Суммарную реакцию можно выразить уравнением $Me+Fe_2O_3+H_2O \rightarrow$ $\rightarrow MeFe_2O_4+H_2$. В зоне роста кристалла поддерживают температуру, которая на 50 °C (K) ниже, чем в зоне образования твердого раствора.

Выращивание гидротермальным методом монокристалла магнетита требует поддержания в верхней части автоклава $T=430$ °C (703 K), в нижней — 480 °C (753 K). Время выдержки составляет 10—20 суток при скорости роста кристалла 0,05 мм/сутки.

Глава 5. ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

5.1. СВОЙСТВА ПОРОШКОВ

Существующие технологические процессы изготовления керамических РЭМ недостаточно оснащены методами и средствами межоперационного контроля. Известные методы трудоемки, не

обладают экспрессностью и достаточной объективностью. В отдельных случаях не определены даже параметры, подлежащие контролю, не установлены их критериальные значения. Измеренные показатели материалов без связи с другими не дают возможности прогнозировать их влияние на дальнейший ход технологического процесса и свойства материалов на разных стадиях производства, и для технологов такая информация практической ценности не представляет. О правильности проведения технологического процесса часто судят лишь по конечным результатам, т. е. по электрическим, магнитным, температурным, механическим и другим параметрам готовых изделий, которые регламентированы техническими условиями, стандартами и нормативными документами. Показатели микроструктуры, в настоящее время практически не применяются в технологии, хотя именно они первичны и формируют уровень эксплуатационных характеристик, являющихся вторичными. Установление взаимосвязи между промежуточными характеристиками материалов, технологическими режимами их изготовления и параметрами изделий—важнейшая и актуальная задача технологии, которую невозможно сделать без оценки качественных показателей материалов на разных стадиях их изготовления. Такое положение затрудняет создание управляемой технологии производства изделий с заданным уровнем электромагнитных параметров и их воспроизводимостью.

В процессе производства керамические материалы проходят разные состояния: смеси исходных компонентов, предварительно синтезированные порошки, суспензии, шликеры, пресс-порошки; отформованные заготовки и спеченные изделия. Для каждого состояния материала существует множество методов и средств их контроля. Это — классические, широко описанные в литературе методики, а также малоизвестные, редко применяемые или модернизированные существующие методы и приборы. Для технологов ценными являются результаты анализов характеристик материалов, определенных разными методами. Они позволяют повысить достоверность анализа, полнее объяснить физико-химические явления, происходящие при синтезе материала, и принять нужные меры для корректировки технологических режимов [22, 37, 38, 42].

В виде порошков керамические материалы могут быть в двух состояниях — исходные компоненты и предварительно синтезированные композиции после измельчения. В первом случае качественные показатели материалов (оксидов, солей) регламентированы стандартами или техническими условиями и поэтому здесь не рассматриваются. Речь пойдет *об оценке технологических характеристик порошков,* которые формируются в материале в процессе обработки.

После предварительного обжига шихта исходных компонентов утрачивает свое существование и образует новый материал — смесь твердых растворов, которые определяют поведение материала на последующих операциях. После обжига материал подвергается измельчению до заданной дисперсности. Для оценки порошков

могут быть приняты следующие характеристики: форма и размеры частиц, их гранулометрическое распределение, удельная поверхность, удельная поверхностная энергия, химическая активность; дифференциально-термический анализ (ДТА), рентгенофазовый состав, удельная намагниченность (для ферритов), содержание иона SO_4^{2-} (для порошков, получаемых по солевой технологии), а также классические характеристики — насыпная масса, масса утряски, относительная влажность, угол естественного откоса и др.

Для оценки формы, размеров частиц и построения кривых их гранулометрического распределения используют *микроскопические методы.* Для частиц с размерами более 0,5 мкм достаточно металлографического (оптического) микроскопа; для тонких порошков (0,001—1 мкм) необходимы электронно-микроскопические анализы. Для грубых размеров фракций ($\leqslant$400 мкм) используют *ситовой анализ.* При изучении формы частиц следует особое внимание обращать на развитость их поверхности, которая может быть близкой к округлой, с четко выраженной огранкой, с сильной разветвленностью кристаллов (типа снежинки). Наличие конгломератов свидетельствует о существенной поверхностной энергии частиц. По мере увеличения развитости конгломератов возрастает химическая активность материалов. Кривые гранулометрического состава строят обычно по обсчету частиц по электронно-микроскопическим снимкам. Для получения удовлетворительной достоверности анализа требуется просчитывать 800—1000 частиц. *Рентгеновский метод* позволяет количественно судить о кристаллографическом состоянии материала и модификациях твердых растворов. По рентгенограммам оценивают степень структурно-фазовых превращений, происходящих в шихтах при предварительном обжиге. Например, в случае ферритов его структуру типа шпинели определяет содержание немагнитной фазы $\alpha = Fe_2O_3$, в алюмооксидной диэлектрической керамике — нежелательной β-фазы и т. д.

Химическая активность — важнейший показатель дисперсных материалов, характеризует: степень происшедших на предварительном обжиге физико-химических и структурно-фазовых превращений оксидов; количество и совершенство вновь синтезируемой кристаллической структуры и твердых растворов; реакционную способность и поведение материала на последующих операциях при получении пресс-порошков, шликеров, формовании заготовок; склонность к твердофазным реакциям при окончательном спекании изделий. Уменьшение (увеличение) химической активности может служить надежным критерием оценки правильности проведения операций предварительного обжига и последующего измельчения материала. Понижение химической активности связано с повышением степени совершенства кристаллической структуры. Понятие «активность порошка» в технической литературе и нормативной документации четко не определено, поэтому целесообразно говорить об *относительной активности* или *реакционной способности материала.*

Простым и быстрым методом оценки химической активности является *растворение навески порошка в кислотах или их смесях.* Для каждого материала необходим экспериментальный выбор своего наиболее эффективного растворителя. Для большинства ферритовых и оксидных полупроводниковых композиций подходящей является смесь концентрированных соляной и азотной кислот в соотношении 3 : 1. Иногда это соотношение приходится изменять. Для труднорастворимых веществ, например вакуумплотной алюмооксидной керамики, необходима плавиковая кислота. Нагревание и особенно кипячение кислот усиливает растворимость. Для ряда материалов удовлетворительные результаты дает кипящая смесь серной и щавелевой кислот.

Методика оценки химической активности порошков: приготавливают навески порошка массой примерно 2 г и подобранный растворитель (20—30 мл). Порошок засыпают в колбу (100 мл) заливают кислоту, включают секундомер и перемешивают содержимое колбы. В отдельных случаях из-за потемнения раствора визуально трудно определить конец реакции растворения порошка. Тогда по мере приближения окончания реакции, через 1—2 с наносят каплю раствора на фильтровальную бумагу. Исчезновение темного ореола после растекания и поглощения капли на бумаге свидетельствует о полном растворении порошка. Время, потребное для растворения, — *мера химической активности* $\tau_{хим}$. Для разных материалов оно составляет 2—10 мин, но иногда — значительно больше. Удобнее пользоваться обратной величиной, скоростью растворения. Для подтверждения достоверности полученных значений полезно оценить химическую активность другими методами, например рентгеновским, адсорбционным и др. В производственных условиях иногда определяют процент растворенного материала за фиксированный промежуток времени. Это позволяет увеличить навеску порошка и получить более достоверные и воспроизводимые результаты анализа.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) — один из современных комплексных методов, позволяет судить о глубоких структурно-фазовых и физико-химических превращениях в материалах. Расшифровка дериватограмм — сложная физико-химическая задача, позволяющая дать довольно обширную информацию о поведении материала при термической обработке. С помощью дериватограмм возможно определение температурных интервалов превращений в материалах и интенсивности их прохождения, что позволяет заранее и научно обоснованно выбрать режимы обработки. ДТА могут подвергаться отдельно оксиды, соли, их смеси и предварительно синтезированные композиции. Сущность анализа — в регистрации температуры или какой-либо функции от нее в произвольно выбранной точке образца при непрерывном нагревании или охлаждении по заданной программе [1, 2, 42]. Наиболее распространен ДТА на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдеи. Термический анализ производится совместно с весовым и позволяет автоматически получить для одной на-

вески материала сразу несколько зависимостей: кривую нагрева *T*, дифференциально-термическую кривую *ДТА*, термогравиметрическую кривую в интегральной *TG* и дифференциальной форме *DTG*.

Кривые *ДТА* характеризуют по мере нагревания изменение разности температур исследуемого образца и образца-эталона, не претерпевающего превращений в изучаемом интервале температур. На кривых наблюдаются эндотермические и экзотермические пики, соответствующие эффектам поглощения и выделения тепла. Кривые *TG* характеризуют изменение массы образцов с температурой; *DTG*—зависимость скорости изменения массы от температуры. На одной ленте фотобумаги при одинаковых условиях нагрева тождественно регистрируются одновременно все кривые. Результаты изменений определяются по анализу дериватограмм, сущность которого в качественно-количественной оценке поведения материала при формировании его структуры одновременно по кривым *T, ДТА, TG, DTG*.

Для расшифровки дериватограмм необходим комплекс знаний о физико-химических процессах, происходящих в материалах при их синтезе (разрушении). Это окисление, восстановление, диссоциация, дегидратация, адсорбция, десорбция, образование кристаллических решеток, твердых растворов, удаление отдельных составляющих и т. д. Расшифровка особо трудна для материалов, содержащих в своем составе элементы, обладающие полиморфизмом, т. е. изменяющие свою кристаллическую решетку и валентность образующихся оксидов при нагревании и охлаждении. К таким относятся Mn, Fe, Co, Ti, их соединения и другие вещества, которые входят в состав ферритов, диэлектриков и полупроводников. При смене валентности в различных интервалах температур они способны образовывать высшие и низшие формы оксидов, комплексные соединения в твердой фазе, сопровождающиеся термоэффектами, а также изменением массы.

Расшифровка эффектов ДТА:

Эндотермический эффект	*Экзотермический эффект*
Восстановительные процессы (например, $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$)	Образование оксидов высшей валентности (например, $Mn_3O_4 \rightarrow Mn_2O_3$)
Дегидратация, удаление влаги	Физическая адсорбция
Диссоциация оксидов	Химическая десорбция
Разложение гидроокисей и солей	Выгорание примесей без фазовых превращений в материалах
Физическая десорбция	Образование шпинели и других твердых растворов
Химическая адсорбция	

Указанные превращения могут сопровождаться увеличением, уменьшением массы или проходить без ее изменения. Чем острее пик и меньше его площадь, тем интенсивнее происходит превращение.

Магнитный метод применяют для оценки степени ферритизации исходных компонентов на предварительном обжиге при получении

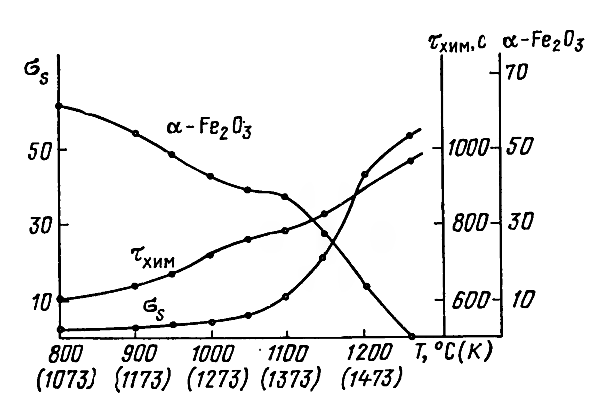
магнитных материалов. Сущность анализа сводится к определению удельной намагниченности порошка σ_s, которая зависит от количества образовавшегося материала новой структуры, т. е. соотношения прореагировавшей и непрореагировавшей частей шихты, применяется в технологии ферритов. При предварительном обжиге шихты происходит твердофазная реакция ферритизации, в результате которой образуется кристаллическая модификация шпинели и свободная $\alpha = Fe_2O_3$ фаза (а также другие оксиды). Поскольку шпинель обладает магнетизмом, то по значению σ_s можно судить о ее количестве и совершенстве. В одних процессах количество шпинельной фазы определяется рентгеновским методом и регламентируется технологией; в других случаях контролируют σ_s.

Намагниченность J — характеристика магнитного состояния материала, которая определяется как магнитный момент M единицы объема V. В практике для удобства пользуются не J, а величиной намагниченности, отнесенной к единице массы $J = M/V$, $\sigma_s = J/\gamma$, где σ_s — удельная намагниченность, Тл м³/кг (степень ферритизации порошка); γ — плотность материала. Так как σ_s связана со структурно-фазовым составом, то по ней косвенно можно судить об активности ферритовых порошков.

Измерение σ_s производится на специальной установке определения удельной намагниченности (УОУН). В основе работы ее лежит известный принцип Фарадея, сущность которого заключается в наведении в цепи ЭДС, возникающей при движении магнитного тела в магнитном поле. Полученные расчетные значения сравнивают с эталонным. В качестве эталона принят никель с $\sigma_s = 53{,}9 \cdot 10^{-7}$ Тл м³/кг. Состоит УОУН: из двух рогообразных постоянных магнитов, которые могут перемещаться по направляющим для регулирования зазора между полюсами; измерительных катушек, смонтированных на полюсах магнитов; механизма с электромагнитом и пружиной для введения и выдергивания образца из магнитного поля; магазина электрических сопротивлений с пультом управления; баллистического гальванометра; кюветы из немагнитного материала (оргстекла) для навески порошка. При введении кюветы в зазор между магнитами ферритовый порошок намагничивается. При извлечении кюветы намагниченный материал движется в поле постоянного магнита (осуществляется принцип Фарадея). В цепи наводится электрический ток, который фиксируется баллистическим гальванометром. Значения σ_s рассчитываются по формуле $\sigma_s = \alpha \operatorname{tg}\varphi / P$, где α — показания гальванометра по шкале при определенном сопротивлении нагрузки; $\operatorname{tg}\varphi$ — усредненный тангенс угла наклона градуировочной кривой (при том же нагрузочном сопротивлении) для данного прибора; P — масса порошка, г.

Для технологии представляет большой интерес взаимосвязь описанных характеристик: σ_s, $\alpha = Fe_2O_3$ и $\tau_{хим}$. Такая зависимость для ферритов представлена на рис. 5.1. Шихта марки 2000НМ была подвергнута предварительному обжигу при различных тем-

Рис. 5.1. Характеристики ферритовых порошков при разных температурах обжига



пературах. Все образцы имели различный фазовый состав, намагниченность и химическую активность. Полученные зависимости очень хорошо между собой согласуются. С повышением температуры уменьшается количество $\alpha = Fe_2O_3$ фазы (возрастает количество шпинели), увеличивается удельная намагниченность, а химическая активность падает. При определенном наборе статистических данных эти характеристики могут служить надежными критериями оценки качества материалов и правильности проведения технологического процесса.

5.2. УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ

Удельная поверхность S_0 определяет дисперсность материала и характеризуется отношением $S_0 = S_{1,2}/V$, где $S_{1,2}$ — поверхность раздела между дисперсной фазой *1* и дисперсионной средой *2*; V — объем дисперсной фазы.

Для частиц шарообразной формы, имеющих наименьшую поверхность, $S_0 = S_{1,2}/V = 3/r$, удельная поверхность порошка обратно пропорциональна радиусу частиц. Различают полную S_V и внешнюю $S_в$ удельные поверхности, $S_V = S_в/\gamma$, где γ — кажущаяся плотность материала. Внешняя (геометрическая) удельная поверхность представляет собой суммарную поверхность частиц (поверхность на 1 см объема); полная — это сумма внешней поверхности и поверхности открытых пор внутри частиц, обозначаемая обычно S_0, $S_{уд}$.

Размеры разных частиц можно привести к среднему объемно-поверхностному размеру (5.2). Между $d_{ср}$ и S_0 установлено эмпирическое соотношение $d_{ср} = 60000/\gamma_0 S_0$, где γ_0 — удельная масса материала. Формула справедлива для дисперсности порошков $\leqslant 10$ м²/г.

Существует несколько методов измерения удельной поверхности порошков [18, 37, 38] — воздухопроницаемости, адсорбционные, электронно-микроскопический. Наибольшее распространение имеет *метод воздухопроницаемости* на приборах ПСХ-2, ПСХ-4.

Он прост, является экспресс-методом, но имеет низкую разрешающую способность, которая ухудшается с повышением дисперсности материала. В производственных условиях—это основной метод оценки дисперсности порошков.

Усовершенствование метода воздухопроницаемости [37] позволило существенно улучшить его разрешающую способность. Сущность в уточнении величин, входящих в расчетную формулу, и методики их измерения. В расчет берется не прямолинейный путь воздуха (высота столба измеряемого порошка), а траектория пути, близкая к реальным условиям, когда поток воздуха огибает частицы. В конструкции установки предусмотрено устройство для стабилизации усилия уплотнения порошка перед измерением. При измерениях учитывается электрическое сопротивление материала. Это обеспечивает повышение точности анализа. При обработке данных измерений удельной поверхности ферритовых порошков марок 2,1ВТ и 2000НМ были получены значения соответственно 1,2—1,5 и 0,6—1,0 $м^2/г$ методом ПСХ и 2,3—3,1 и 1,3—2,4 $м^2/г$ — усовершенствованным; в последнем случае значения удельной поверхности выше в 2 и более раз.

Наиболее совершенными по точности и разрешающей способности являются *адсорбционные методы:* БЭТ (Брунауэр, Эммет, Теллер) — по адсорбции азота; хроматографический — по тепловой десорбции газов (азота, гелия, аргона и др.); по теплотам смачивания — адсорбция паров воды и др. В качестве адсорбатов могут применяться и некоторые органические жидкости. Основное отличие адсорбционных методов заключается в том, что адсорбируемые вещества имеют размеры молекул значительно меньшие, чем воздух. Это значительно повышает их адсорбционную способность даже в микропорах и дефектах поверхности и структуры, куда молекулы воздуха проникнуть не могут, а также разрешающую способность адсорбционных методов при измерении дисперсности порошков с частицами значительно менее микрона.

Для оценки удельной поверхности можно использовать и результаты электронно-микроскопического анализа. По известным размерам частиц порошка определяется средний по поверхности диаметр $d_{сп}=\Sigma n_i d_i^3 / \Sigma n_i d_i^2$, где n_i и d_i — соответственно количество и диаметры частиц i-размеров. Используя эмпирическое выражение для $d_{ср}$, можно определить S_0 — внешнюю удельную поверхность. При расчете форма частиц принимается за правильную, а полученную S_0 принято называть геометрической. Найденные значения будут меньше, так как не учитывается сложность формы и пористость частиц.

Были проведены исследования по сравнению описанных методов измерения удельной поверхности (табл. 5.1). Измерениям подвергались разные РЭМ: оксиды Fe_2O_3 и MgO; шихты исходных компонентов и ферритовые порошки Mg—Mn системы марок 1,75ВТ и 3ВТ; порошки полупроводниковых терморезисторов системы Cu—Mn марки ММП-15, полученные разными методами.

Таблица 5.1. Удельные поверхности, измеренные разными методами

Материал	Электронная микроскопия			Адсорбционные методы, $S_{уд}$, м³/г			Воздухопроницаемость
	Размеры частиц, мкм	$d_{сп}$ мкм	$S_{геом}$ м²/г	Пары воды	БЭТ	Хроматография	
Fe_2O_3	0,05—2,2	1,13	1,15	14,85	14	17	—
MgO	0,08—0,9	0,5	5,09	19,5	29,2	35	—
Шихта 1,75 ВТ	0,08—1	0,53	1,68	33,6	24,2	12,9	—
Феррит 1,75 ВТ	0,1—2,2	0,9	2,2	12	7,92	—	1,27
Феррит 3 ВТ	—	—	—	—	—	4,1	1,6
Резисторы ММП-15 (оксидные)	0,1—2,5	1,3	0,96	—	—	—	1,62
Резисторы ММП-15 (соосажденные)	0,05—1,4	0,23	5,4	—	—	—	2,04

Анализ данных табл. 5.1 показывает, что значения S_0, измеренные разными методами для одних и тех же образцов, очень сильно отличаются. При этом различны не только значения S_0. Для Fe_2O_3 удельная поверхность, определенная всеми адсорбционными методами, имеет близкие значения $S_0=14—17$ м²/г; MgO она возрастает от метода адсорбции воды к хроматографическому методу, значения отличаются почти в два раза (19,5 и 35,0 м²/г). Совершенно обратная картина наблюдается для шихты исходных компонентов ($Fe_2O_3+MgO+MnCO_3$) ферритового порошка марки 1,75ВТ. Хроматографическим методом получены минимальные значения S_0, которые в 2,5 раза меньше, чем в случае адсорбции воды, а результаты по методу БЭТ занимают среднее положение между этими двумя методами.

Сравнение размеров частиц и геометрической удельной поверхности электронно-микроскопическим методом и адсорбционными методами обнаруживают разные характеры несоответствия. Оксид железа с частицами $d_{сп}=1,13$ мкм и сильной их агрегацией имеет $S_{геом}=1,15$ м²/г и довольно высокое значение $S_{адс}=14—17$ м²/г; оксид магния — $d_{сп}=0,5$ мкм (более чем в два раза меньше), а $S_{геом}=5,09$ м²/г (в 4,5 раза больше, чем у Fe_2O_3); $S_{адс}$ отличается всего в 1,5 раза. Следовательно, высокая удельная поверхность объясняется не дисперсностью частиц, а их хорошо развитой поверхностью и ее физико-химическими свойствами. А у MgO основной вклад в удельную поверхность вносит высокая дисперсность материала. Аналогичная картина имеет место у терморезистивных порошков. Значения S_0 в обоих случаях сильно не различаются (1,62 и 2,04 м²/г), хотя размеры частиц отличаются на порядок — 1,3 и 0,23 мкм.

Различный характер удельной поверхности, несоответствия и противоречия измерений на разных материалах при использовании различных методов можно предположительно объяснить следующим образом:

во-первых, удельная поверхность материала является не только функцией размеров частиц, но их формы, степени агрегации и пористости. Поскольку частицы имеют выпуклую и вогнутую кривизну разного радиуса, то создаются разные термодинамические условия адсорбции, влияющие на значение S_0;

во-вторых, каждый материал обладает разной адсорбционной способностью по отношению к газам и влаге, используемым при измерении. Эта способность зависит от большого числа факторов (химического состава, строения адсорбированных радикалов, природы поверхности частиц, зависящей от способа получения материала, особенностей кристаллического строения и дефектов структуры, определяемых степенью синтеза шихты на предварительном обжиге и аморфизации при измельчении и др.). Проводили опыт: после измерения S_0 порошок прокаливали при невысокой температуре, не вызывающей никаких структурных изменений в материале 300—400 °С (573—673 К), но S_0 уменьшалась в результате десорбционных процессов на поверхностях частиц;

в-третьих, вполне возможно, что в ряде материалов при взаимодействии адсорбентов с поверхностями частиц помимо физической адсорбции может иметь место хемосорбционное взаимодействие полярных и неполярных групп и радикалов, которое не учитывает ни один из методов измерения удельной поверхности порошков.

Сравнение результатов измерений удельной поверхности разными методами может быть полезно при изучении характера агрегации частиц, степени развитости их поверхности и открытой пористости. Но нельзя проверять один метод другим, так как постановка такой задачи неправомерна и может привести к ошибочным результатам.

Следует остановиться на *методе определения теплоты смачивания дисперсных материалов*. Физическая адсорбция — это экзотермический процесс, идущий с выделением тепла. *Теплота смачивания* определяется с помощью адиабатических калориметров по изотермам адсорбции воды на поверхностях дисперсных частиц в вакууме. Этот показатель несет весьма важную информацию о физико-химическом состоянии материала. Если взять соотношение $F=4{,}1868\ Q_{\text{см}}/S_0$, где $Q_{\text{см}}$ — теплота смачивания, кал/г, то получим значение непосредственно *удельной поверхностной энергии*. Это энергетическая характеристика материала, связанная с совершенством его кристаллического строения, поэтому по значению F можно судить о химической активности материала. Чем больше совершенство решетки материала, тем меньше будет $Q_{\text{см}}$ и наоборот. Указанное соотношение можно использовать и в другом варианте. Зная $Q_{\text{см}}$, можно определить удельную поверхность дисперсного материала $S_0=Q_{\text{см}}/g=4{,}1868\cdot10^3\ Q_{\text{см}}/116$, где $g=116$ Эрг/см^2 — полная поверхностная энергия системы вода — пар, т. е. энергия образования адсорбционной пленки влаги на единице площади твердого тела; 4,1868—коэффициент перевода калорий в джоули. Достоверность и объективность показателя F

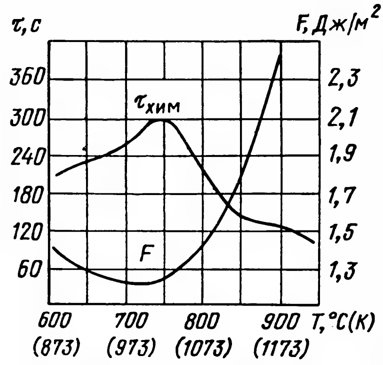


Рис. 5.2. Взаимосвязь характеристик терморезистивных порошков при разных температурах обжига

была проверена по $\tau_{\text{хим}}$ при исследовании влияния температуры предварительного обжига шихты терморезисторов (рис. 5.2). Видно, что F и $\tau_{\text{хим}}$ хорошо коррелируют.

На практике часто приходится измерять удельную поверхность порошков после мокрого помола, когда в состав суспензии введены различные органические добавки. Высушивание пробы не удаляет их, что приводит к неверным показателям при измерениях. В таких случаях пробы порошка после сушки должны быть тщательно и неоднократно промыты горячей водой, затем этиловым спиртом или другими растворителями и просушены до полного удаления влаги.

5.3. ХАРАКТЕРИСТИКИ СУСПЕНЗИЙ И ПРЕСС-ПОРОШКОВ

Суспензии. Роль оценки свойств суспензий возрастает в условиях распылительной сушки, так как показатели определяют режимы гранулирования и характеристики получаемых продуктов. Критериями для распыливаемых суспензий могут быть: влажность, плотность, вязкость, текучесть, тиксотропное упрочение.

Вязкость — важнейший технологический фактор дисперсных систем, влияет на режимы распыления, сушки, литья, свойства получаемых фабрикатов и т. д. Для контроля вязкости используются вискозиметры различных конструкций. В технологии распылительной сушки очень удобным является *показатель текучести суспензий.* Различают первую τ_1 и вторую τ_2 текучести. Первая определяется временем истечения 100 мл суспензии через калиброванное отверстие диаметром 6 мм текучемера сразу после заливки суспензии, вторая — после выдержки 10—15 мин. Отношение $\tau_2/\tau_1 = K_т$ — *коэффициент тиксотропного упрочнения,* характеризует стабильность реологии дисперсной системы. Для большинства суспензий РЭМ $\tau_1 = 5$—7 с; $K_т \ll 1{,}2$. При $K_т \gg 1{,}2$ суспензию трудно использовать в производстве.

В технологии распылительной сушки необходимо корректировать и уточнять характеристики суспензий (W, $\gamma_с$, τ_1, τ_2, $K_т$). Это нужно делать при смене сырья, изменении технологических режимов на предыдущей операции, например предварительном обжиге, при опробовании новых ПАВ и т. д. По экспериментальным кривым разжижения определяют наилучшее сочетание указанных показателей. Методика этих экспериментов состоит в следующем: пробу суспензии около 200 мл с минимальной влажностью W,

обеспечивающей истечение из текучемера, измеряют γ, τ_1, τ_2, $K_т$ и фиксируют в таблице. Затем постепенно увеличивают влажность на ΔW (≈ 1 %): $W_2 = W_1 + \Delta W_1$; $W_3 = W_2 + \Delta W$ и т. д. С некоторой влажности τ_1 будет мало зависеть от W и разжижение можно прекратить. По данным строят соответствующие кривые (рис. 5.3). Аналогично оценивают эффективность ПАВ-разжижителей, но в этом случае W поддерживают постоянной. При введении ПАВ количествах 0,05; 0,10; 0,15 и так далее реологические характеристики суспензий будут изменяться. Есть другой вариант исследования влияния ПАВ-разжижителей: приготавливают суспензию нетекучую, последовательно вводят указанные добавки, добиваясь нужной текучести. Для условий распыления суспензий механической форсункой оптимальной считается $\tau_1 \leqslant 7$ с. При проведении описанных исследований приготавливаемые суспензии нужно подвергать помолу. Целесообразно иметь для каждого материала графические зависимости плотности суспензий от их влажности. Это позволяет по быстрому анализу γ_c получить информацию о влажности суспензий. Для некоторых РЭМ это представлено на рис. 5.4; где *1* — ферриты 2000НМ; *2* — ферриты 2,1ВТ; *3* — терморезисторы ММП-15; *4* — диэлектрический материал ВК-94.

Пресс-порошки. Качество керамических изделий зависит от плотности, пористости и однородности структуры изделий при формовании. На эти показатели сильное влияние оказывают технологические свойства пресс-порошков.

Оценить способности порошков к формованию изделий в порошковой металлургии можно по показателям, полученным при заданных значениях давления:

прессуемость — способность порошка образовывать прессованные изделия;

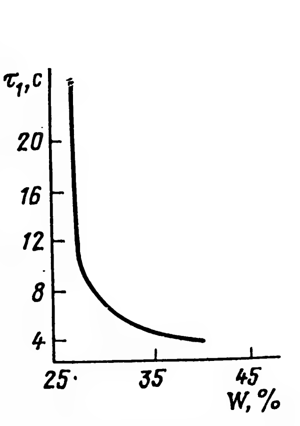


Рис. 5.3. Кривая разжижения

Рис. 5.4. Взаимосвязь плотности и влажности суспензии РЭМ

уплотняемость — способность порошка приобретать определенную плотность;

формуемость — способность порошка сохранять приданную форму в заданном интервале пористости.

Для обеспечения этих свойств пресс-порошки должны обладать рядом технологических контролируемых показателей [2, 9, 12, 20—22]. *Гранулометрический состав* (%) определяется с помощью рассева 0,1 кг пресс-порошка через набор сит с ячейками 50; 63; 100; 160; 200; 260; 315; 355; 400; 500; 630 и 800 мкм. Как правило, берут меньшее число сеток. По данным строят кривые распределения гранул по размерам. Иногда гранулометрический состав пресс-порошков приводят к среднему объемно-поверхностному размеру гранул $d_{3,2}=\frac{\sum g_i}{\sum g_i/d_i}$, где $\sum g_i = 100\,\%$; g_i — процентное содержание фракций; d_i — размер каждой фракции пресс-порошка.

При определении размеров фракций берут средние размеры гранул, с одной стороны, прошедших через больший размер сит, с другой — не прошедших через меньший. Например, через сито 200 мкм прошло и задержалось на сите 160 мкм 30 % гранул. Берется среднее значение между 200 и 160, т. е. 180 мкм, и этому размеру гранул будет соответствовать 30 %. Для самых мелких фракций, прошедших через сито 50 мкм, следует брать 25 мкм: $(50+0)/2=25$ мкм.

Насыпную массу пресс-порошков рассчитывают пикнометрическим способом, аналогично определению плотности суспензий. *Угол естественного откоса пресс-порошка* — это угол внутреннего трения между гранулами, характеризует сыпучесть пресс-порошка. На рис. 5.5 показано специальное устройство для измерения. Проба засыпается в правую емкость прибора, затем открывается заслонка, гранулы рассыпаются под собственной массой и обра-

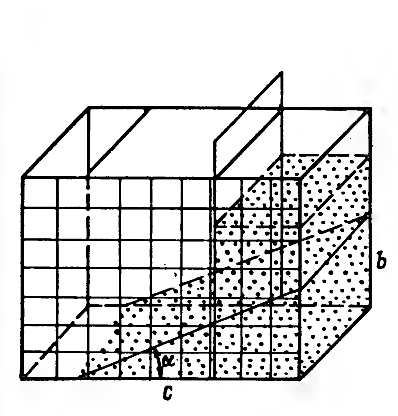


Рис. 5.5. Устройство для измерения угла естественного откоса пресс-порошков

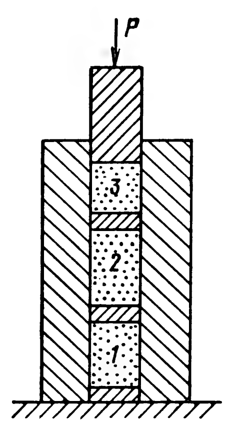


Рис. 5.6. Пресс-форма для оценки пластичности пресс-порошков

зуют некоторый угол с горизонтальной плоскостью, который можно посчитать $\alpha = \operatorname{arctg} b/c$. С повышением сыпучести α уменьшается. Угол естественного откоса ориентировочно можно определить и без приспособления. Для этого пресс-порошок «горкой» насыпают на плоскость и измеряют угол.

Остаточная влажность определяется классическим методом *высушивания пробы порошка* до постоянной массы при $T = 105\,°C$ (378 K). Такой анализ весьма длительный, занимает несколько часов. Экспресс-метод контроля: в капсулу на отдельных лодочках загружают пресс-порошок и мелкоизмельченный порошок карбида кальция, хорошо поглощающий воду. При вращении капсулы порошки смешиваются, происходит реакция

$$CaC_2 + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2,$$

и образующийся ацетилен создает определенное давление, фиксируемое образцовым манометром. По номограммам это давление переводят в проценты влажности.

Хорошую информацию о пресс-порошке дает *коэффициент сжатия (пластичности),* определяемый на специальной пресс-форме (рис. 5.6), который представляет собой отношение кажущихся плотностей нижнего и верхнего образцов и характеризует силы трения материала о стенки формы и внутри самого материала, поэтому может служить *мерой прессуемости и уплотняемости пресс-порошка.* Средний образец — промежуточная прослойка, отделяющая верхний и нижний образцы и усиливающая эффект трения, поэтому в измерениях он не участвует. Для анализа приготавливают три навески пресс-порошка $P_1 = P_3 = 2$ г, $P_2 = 3P_1 = 6$ г, засыпают в форму, разделяя металлическими прокладками (рис. 5.6). Прессование проводят при удельных давлениях 100—250 МПа. Если обеспечить достаточную точность взвешивания порошков (0,01—0,001 г), то определение коэффициента упрощается и сводится к измерению высот, а не плотности образцов $K_{сж} = \gamma_1/\gamma_3 = h_3/h_1$.

Для большинства керамических РЭМ $K_{сж} \geqslant 0{,}85$—0,9. На практике этот метод оценки пресс-порошков показал неплохую чувствительность и воспроизводимость, реагирует на изменение режимов предварительного обжига, метода приготовления пресс-порошка, гранулометрии, концентрации вводимых ПАВ и т. п.

Свойства пресс-порошков в немалой степени зависят от *макроструктуры отдельных гранул,* представляющих собой конгломераты дисперсных частиц со связующими, смазывающими ПАВ и другими технологическими добавками. При получении пресс-порошков методом распылительной сушки гранулы имеют шаровую форму и размеры их находятся в пределах от десятков до сотен микрометров. *Механическая прочность гранул* низкая, зависит от адсорбционных сил сцепления влаги и органических веществ (коагуляционная и частично конденсационная структуры). Это затрудняет изучение внутреннего строения отдельных гранул. Срезы и изломы на таких мелких объектах сделать весьма сложно.

Представляет также интерес изучение внутренней макроструктуры прессованных изделий, лент, пленок, отливок и других сырых заготовок. Для этих целей может быть использован модернизированный санный микротом — прибор, применяемый в медицине и биологии для получения срезов животных и растительных тканей. Срезаются гранулы с толщиной срезов 3—30 мкм с интервалом размера 1 мкм. В модернизированном варианте в прибор входят оптический микроскоп и фотокамера, что позволяет фиксировать наблюдаемые объекты при увеличении в 50 — 150 раз.

Исследуемые гранулы в специальной форме заливают твердеющей полупрозрачной смесью, состоящей из коллоксилина, этилового спирта и эфира, взятых в соотношении 1 : 2,2 : 6,8. Заливка осуществляется в конические гнезда формы с таким расчетом, чтобы гранулы (одна или несколько) размещались около вершины конуса затвердевающей массы. К залитой смеси присоединяют деревянный блок, который прочно схватывается с массой и затем закрепляется в зажимах прибора. Роль затвердевшей массы в удержании гранул на блоке под усилием среза ножа, поэтому она должна быть достаточно прочной и в то же время пластичной и не загрязнять поверхность среза. Таким образом можно вскрыть любое сечение гранулы и обнаружить ее внутреннее строение. Колоксилин можно заменить целлоидином с парафином, но этот состав менее прочен и замазывает срезы. Известен также *метод оценки объема пустот* в гранулах по насыпной массе отдельных фракций гранул [15]. Оба метода, дополняя друг друга, позволяют более тщательно и скрупулезно изучать внутреннее строение дисперсных материалов и принимать решения о корректировке технологических режимов их получения.

5.4. ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАГОТОВОК И СПЕЧЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ

Сформованные заготовки. Качество отпрессованных изделий можно оценить по плотности, пористости, степени равномерности их распределения и механической прочности. Плотность — наиболее объективный и быстроизмеряемый показатель отформованных изделий. Для ее определения существует два метода — *геометрического и гидростатического взвешивания.* Первый применяют для изделий простой формы — колец, таблеток, цилиндров: измеряют размеры, высчитывают объем, взвешивают изделие. Отношение массы к объему и выражает кажущуюся плотность. Для изделий сложной формы и случаев, когда требуется более точное измерение плотности с учетом открытой пористости, применяют метод гидростатического взвешивания. Изделие или его часть взвешивают, затем покрывают расплавленным парафином и еще дважды взвешивают на воздухе и в воде. В последнем случае образец, покрытый парафином, подвешивают на тонкую проволоку. Расчет кажущейся плотности производят по формуле $\gamma=\gamma_ж m_1/(m_2-m_3)$, где m_1 — масса образца без парафина, г; m_2 — масса образца с парафином, г; m_3 — масса образца с парафином в воде, г; $\gamma_ж$ — плотность среды для взвешивания (в воде $\gamma_ж=1$).

В изделиях сложной формы часто возникает необходимость установления кажущейся плотности по различным частям или элементам, например в броневом сердечнике по элементам керна, дна, юбки. В этом случае из интересующих областей изделия вырезают (отламывают) образцы и определяют их плотность гидростатическим взвешиванием, а затем — ее разброс по элементам изделия («непропрессовку») $H_п = 100\ (\gamma_{max} - \gamma_{min})/\gamma_{max}$.

Для учета органических добавок и влаги при определении плотности необходимо внести в формулу соответствующие поправки (§ 3.4).

Если *пористость* спеченных изделий можно подсчитать по шлифам с помощью микроскопического метода, то для прессованных изделий такой контроль практически исключен. О пористости сырых заготовок можно судить с помощью метода, основанного *на скорости проникновения электропроводящей жидкости через систему пор в этой заготовке.* В комплект прибора (рис. 5.7) входят датчик пористости и электронный блок. Датчик собран на базе микрометрического устройства микроскопа, имеет нижний неподвижный и верхний подвижный электроды, емкость для проводящей жидкости и устройство для автоматической подачи ее в момент измерения. Электронный блок состоит из формирователя импульсов, ключевой схемы, счетчика импульсов и индикатора. Исследуемое изделие *5* (или его любая часть) устанавливается на подставку *3* и под определенным давлением, фиксируемым индикатором, вводится в контакт с сосудом *6*, заполненным электролитом, который начинает поступать на заготовку и по внутренним порам проникать через нее. Капилляр *1*, по которому поступает электролит, является одним из контактов электронной схемы. Пройдя через толщину *h* образца, электролит замыкает второй контакт *4*, и электронно-следящее устройство *2* фиксирует время, по которому можно судить о пористости, но удобнее использовать скорость проникновения электролита.

Расчетные и экспериментальные данные показывают, что в зависимости от технологических факторов пористость в керамических РЭМ может находиться в пределах 10—30 %. Скорости электролита зависят от величины пористости, размеров изделий, вида электролита и других факторов. Например, для прессовок на основе Al_2O_3, ферритов, изготовленных по серийной технологии, скорость составляла 2,6—31,2 мкм/с. В качестве электролитов применяют воду, спирты, слабые растворы кислот и др. Для контроля используются керамические изделия с плотностью 2—4,5 к/см³, время анализа 2—10 мин (иногда более), погрешность измерения ≤5%.

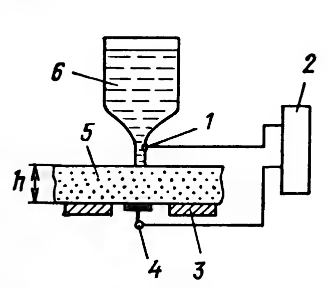


Рис. 5.7. Схема прибора для оценки пористости

К достоинствам метода следует отнести быстроту и возможность контроля *относительной пористости* в различных областях отпрессованных заготовок, что важно для изделий сложной конфигурации с переходными сечениями. Однако для количественной оценки точность данного метода, очевидно, недостаточна из-за неодинаковой скорости проникновения электролита через поры разных размеров.

Для оценки прочности прессовок удобен *метод барабанной пробы* (стандартизованный в ЧССР). Сущность его заключается в определении потерь массы изделия после обкатки в сетчатом барабане или вибросите 5—10 мин. Если потери составляют не более 1 %, то изделия имеют достаточную для технологии механическую прочность.

Спеченные изделия. По эксплуатационным характеристикам изделия подвергаются контролю на соответствие ТУ или ГОСТ: магнитным, электрическим, оптическим, температурным, геометрическим и другим специальным параметрам. В отдельных случаях проверяются механические характеристики, например напряжения на разрыв, сжатие. Плотность хотя и оговаривается нормативной документацией, но проверяется только выборочно. В последнее время возрастает актуальность количественной оценки пористости РЭМ. Такие характеристики материалов, как микроструктура, структурно-фазовый состав, не являются объектами контроля, хотя все эксплуатационные характеристики изделий находятся в прямой зависимости от них.

Основными показателями спеченных изделий являются плотность и пористость. В определении первой нет принципиального отличия от сырых заготовок. Гораздо сложнее контроль пористости. Различают открытую, закрытую и общую пористость. *Открытая пористость* определяется объемом жидкости, поглощенной порами при кипячении или вакуумировании. Для воды $П_{откр} = (m_2 - m_1)100/V$, где m_1 и m_2 — соответственно массы сухого и насыщенного образцов; V — объем образцов, определяется методом гидростатического взвешивания.

Закрытая пористость $П_{закр} = П_{общ} - П_{откр}$, но ее можно определить и аналитически, гидростатическим взвешиванием, тогда $П_{закр} = [1 - m_1\gamma_ж/(m_1 - m_3)\gamma_{ист}]100$, где $\gamma_{ист}$ — удельный вес материала; m_3 — масса образца в жидкости, а $П_{общ} = 100(1 - \gamma_ж/\gamma_{ист})$.

Для взвешивания образцов выбирается жидкость с минимальным поверхностным натяжением и хорошей смачиваемостью, чтобы она легче затекала в поры и дефекты образца. Это толуол, ксилол, бензиловый спирт; в ответственных случаях берут сжиженные газы, например гелий. Для высокой точности анализа образцы выдерживают в жидкости несколько часов. Применение воды ограничивается большим размером молекул ($\sim$0,28 нм), которые могут затекать лишь в поры более 10^{-7} см (1 см $= 10^7$ нм $= 10^8$ Å). Однако это в пределах ошибки стандартного метода определения пористости. Толщина слоя адсорбированной влаги на стенках пор составляет примерно 10^{-5} см.

Существует несколько методов определения пористости [25]: рентгеновский — малых углов для пор 10^{-8}—$7 \cdot 10^{-5}$ см; ртутной порометрии — по воде, воздуху; адсорбционный — до 10^{-7} см; электронно-микроскопический — до 10^{-6} см; капиллярное всасывание, взаимное вытеснение воздуха 10^{-4}—10^{-2} см; микроскопический — 10^{-1}—10^{-3} см.

Для выяснения действительного распределения пор рекомендуется пользоваться двумя методами, например методом ртутной порометрии, для определения размеров и количества пор средних и мелких, и микроскопией — для характеристики крупных пор.

На практике для оценки пористости наибольшее применение нашли расчетный и микроскопический способы. Микроскопический способ содержит два метода — линейный и точечный [41].

Линейный метод (А. Розиваль, 1898 г.) основан на точном уравнении, по которому объемная доля структурной составляющей (или фазы) равна доле длины секущей линии, проходящей через эту составляющую в объеме (или на шлифе). Поэтому метод сводится к измерению и суммированию длин отрезков прямой линии, проходящей через данную фазу на определенной длине секущей линии. Число делений, лежащих на фазе, отнесенное к общей сумме делений, показывает объемную долю (можно выразить в процентах). Повторяя измерения в достаточно большом числе полей зрения, получают результат требуемой точности и достоверности. Точность линейного метода обусловлена числом измеренных в процессе анализа отрезков (хорд), объемных долей фазы в структуре, ее дисперсностью и характером распределения. По теории вероятностей для вычисления абсолютной ошибки ε можно пользоваться полуэмпирической формулой $\varepsilon = Kt\sqrt{\Sigma V(1-\Sigma V)/z}$, где ΣV — объемная доля фазы; t — нормированное отклонение; для доверительной вероятности 0,5 принимается $t=0{,}6745$; K — коэффициент, зависящий от характера структуры, $K=1$; z — число измерений.

Точечный метод (А. А. Глаголев, 1931 г.) основан на подсчете числа узловых точек, попавших на фазу, при наложении квадратной сетки окуляр-микрометра микроскопа, отношение которого к общему количеству точек пересечения на сетке укажет долю этой фазы. Может получиться (особенно при малом содержании анализируемой фазы), что в некоторых полях зрения ни одна узловая точка сетки окуляра не попадет на эту составляющую структуры. В таком случае число узловых точек сетки, умноженное на число таких пустых полей зрения, обязательно должно войти в общее число точек, использованных в процессе анализа. Число точек, попавших на фазу, надо разделить на это общее число, чтобы получить объемную долю фазы.

5.5. МИКРОСТРУКТУРА КЕРАМИКИ

На международной конференции по керамике в Оксфорде в 1961 г. предложено количественное соотношение зерен (кристал-

литов) и пор, степень и характер их распределения в керамике назвать текстурой. В технологии огнеупорных керамических материалов, например, предлагается установить четыре порядка структуры изделий: макростроение с увеличением до 6, структура первого порядка — 25—40, структура второго порядка — в 70—400, структура третьего порядка (субструктура) — в 500 и более раз.

Понятие «структура керамики» чрезвычайно обширно. В общем случае в структуре керамики имеется три фазы — кристаллическая, газовая (поры) и стеклофаза. Структуру определяют показатели: средний размер зерна, характер и степень разнозернистости, совершенство формы зерен и межзеренных границ, наличие и характер текстурованности зерен; пористость (открытая, закрытая, межзеренная внутризеренная), характер их распределения, форма и размеры; наличие и характер распределения включений других фаз и т. д. [1, 2, 11, 12, 19—25, 44, 49].

Влияние структуры на свойства магнитных материалов весьма разнообразно. Уменьшение размеров зерен полезно в бариевых магнитах, СВЧ ферритах, так как улучшаются их электромагнитные параметры. В РЧ ферритах необходимо стремиться к большему зерну, так как возрастает μ, износостойкость головок магнитной записи и т. п.

Влияние показателей структуры на электромагнитные параметры ферритов иллюстрируют рис. 5.8 и 5.9. Из первого видно, что с ростом зерна магнитная проницаемость Mn—Zn-ферритов сильно возрастает; чем меньше межзеренных границ и пор, тем меньше размагничивающих факторов в структуре. Однако для Ni—Zn-ферритов такое увеличение μ наблюдается только до определенного размера зерна, а затем происходит спад проницаемости. Такое явление объясняют образованием *диффузионной пористости* в зернах Ni—Zn ферритов. Следует заметить, что для магнитных потерь в ферритах радиочастотного диапазона наблюдаются обратные зависимости. Уменьшение $d_{ср}$ способствует снижению потерь.

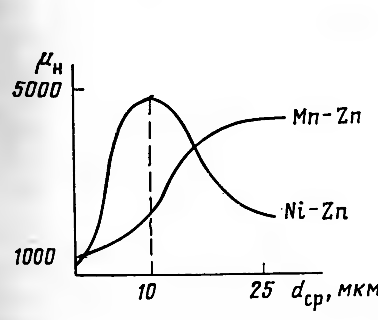


Рис. 5.8. Зависимость магнитной проницаемости μ от размера зерна в структуре

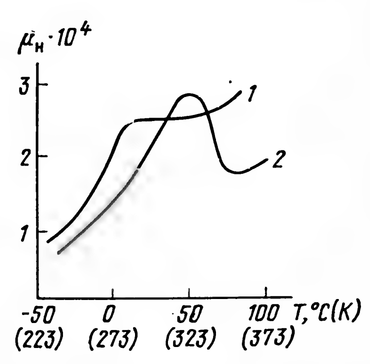


Рис. 5.9. Температурная зависимость μ

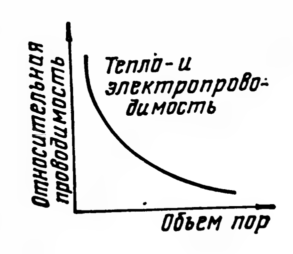


Рис. 5.10. Характер уменьшения электро- и теплопроводимости огнеупорной керамики с увеличением пористости

На рис. 5.9 показана температурная зависимость μ для Mn—Zn ферритов с однородной (1) и разнозернистой структурой (2). В обоих случаях с повышением температуры μ растет, но во втором случае с некоторого значения *T* проницаемость значительно падает, в то время при однородном зерне возрастает температурная стабильность μ. На рис. 5.10 показано, как значительно понижаются электро- и теплопроводимость огнеупорной керамики по мере увеличения пористости структуры.

Важным вопросом технологии керамики является снижение пористости, так как поры являются местами возникновения паразитных токов, размагничивающих факторов, внутренних напряжений, концентрации вакансий, химических (термодинамических) потенциалов и т. д. Свойства керамики при прочих равных условиях определяются нестолько общей пористостью, сколько ее видом, т. е. функциональным значением, размером и т. д. Для оценки пористости используют три характеристики: объем пор, размер и удельную поверхность. *Пористость* может быть закрытая и открытая (проницаемая и непроницаемая). Под распределением пористости понимают *дисперсию (диапазон)* и *дисперсность (тонкость)*.

По происхождению и морфологии различают три вида пор:

технологические, образующиеся, главным образом, при прессовании: межчастичные (межгранульные), сводовые, прессовочные (расслоение), внутричастичные;

технологические, возникающие при термообработке: усадочные, термические, сушильные, поры разрыхления;

вторичные, диффузионные (отрицательные зерна), коалесцентные, дислокационные, капиллярные.

Внутричастичные и межкристаллитные поры при диффузионном характере их образования и изменения (сфероидации) в условиях равновесия являются *отрицательными кристаллами*, огранка которых повторяет огранку материнских, в которых или между которыми они расположены.

Ориентировочно размер пор в плотных изделиях принимают 0,1—0,15 размера зерен. Для огнеупорной керамики установлено соотношение $d_п = d_r\ (П/1-П)^{1/3}$, где $d_п$ — размер пор; d_r — размер частиц; $П$ — открытая пористость.

Управление структурой керамических материалов всегда сводится к регулированию процессов их уплотнения, уменьшению пористости и роста зерен с контролируемой дисперсией размеров. На этот процесс можно эффективно воздействовать изменением технологических режимов (температура, время), введением раз-

личных присадок, гранулометрическим составом частиц порошков, окислительно-восстановительными или нейтральными атмосферами и др. Эти технологические факторы могут тормозить или ускорять рост зерен, интенсифицировать залечивание пор, создавать дополнительные структурные дефекты, обеспечивать появление нужной фазы при спекании и т. д.

Все технологические факторы оказывают влияние не на электромагнитные параметры, а на состояние и дефекты кристаллического строения и текстуру поликристаллических материалов, которые, в свою очередь, и предопределяют указанные параметры. Между структурой и параметрами материалов существует причинно-следственная связь, однако это часто игнорируется, т. е. изучается непосредственное влияние технологических факторов на эксплуатационные характеристики изделий. Такие исследования справедливы только для данного конкретного случая, научная ценность их мала, так как они не раскрывают закономерностей процессов формирования структуры, затруднены систематизация и обобщение получаемых результатов. К тому же на формирование структуры сильное влияние оказывают технологические режимы. В ряде случаев они могут нивелировать влияние изучаемых факторов. Необходимо изучать влияния различных факторов на структуру материала и структуры — на электромагнитные и другие параметры.

Рассмотрим наиболее важные и значимые факторы, влияющие на зеренную структуру и пористость материалов.

Активность порошков определяет скорость твердофазных реакций и предельную усадку. Качественно она зависит от состояния поверхности частиц (рельеф, микротрещины, адсорбированные слои и т. п.), дефектности кристаллической решетки, наличия и соотношения полиморфных модификаций, способа получения порошка (предысторией), режимов предыдущей обработки (измельчения, предварительного обжига и т. п.). С этих позиций в технологии важны меры по повышению химической активности материалов: введение добавок (примесей), увеличивающих количество дефектов в решетке и коэффициент диффузии; введение тонкодисперсных добавок, замедляющих миграцию границ зерен; увеличение дисперсности порошка, так как скорость спекания обратно пропорциональна радиусу зерна, зеренная структура зависит от размеров частиц; повышение температуры спекания, если это возможно, так как коэффициент диффузии растет экспоненциально; получение вещества в активном (например, свежеосажденном) состоянии. Чем активнее порошок, тем больше размер зерен будет отличаться от исходных частиц. При спекании образцов из крупнозернистых неактивных порошков размеры зерен мало отличаются от размеров исходных частиц.

Режимы обжига позволяют эффективно регулировать структуру. На рис. 5.11 показано как, изменяя температуру, скорость нагрева и изотермическую выдержку, можно увеличить средний размер зерен в несколько раз. Рис. 5.12 иллюстрирует зависи-

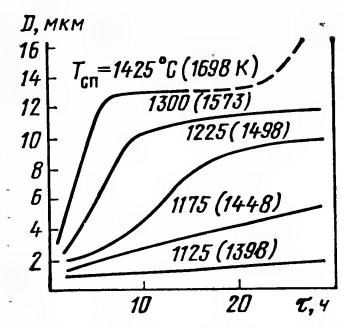


Рис. 5.11. Зависимость размеров зерен Mn—Zn-ферритов от режимов обжига

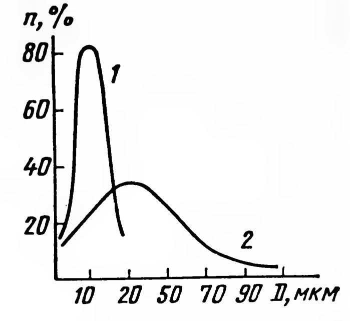


Рис. 5.12. Влияние режимов нагрева на зеренную структуру Mn—Zn-ферритов

мость дисперсии заданной структуры от режима нагрева при спекании; ступенчатый нагрев (*1*) способствует получению более однородной структуры (с малой разнозернистостью) при одновременном уменьшении величины среднего зерна. Соответствующий подбор температур, скоростей и выдержек позволяет значительно увеличить зерно, не нарушая значительно его однородность. Но в этом случае есть опасность возникновения процессов вторичной рекристаллизации, приводящей к аномальному росту зерен и образованию внутризеренной пористости. Можно провести гомогенизацию зерен по размерам в процессе повторного обжига при продолжительной изотермической выдержке.

Общая для порошков зависимость размеров зерен и плотности материала: медленный рост зерен способствует увеличению плотности; повышенная скорость замедляет уплотнение спекаемого материала, что связано с увеличением внутризеренной пористости. На рис. 5.13 показаны условия получения плотности, близкой к теоретической. Первоначальные низкая температура и небольшие выдержки при ней способствуют увеличению плотности материала без увеличения зерен за счет уменьшения пористости. Дальнейшее повышение T и τ приводит к резкому увеличению зерна, но процесс уплотнения замедляется, так как спекание практически заканчивается и наступает процесс собирательной рекристаллизации.

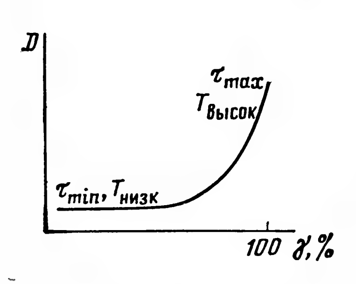


Рис. 5.13. Взаимосвязь размеров зерен, плотности и режимов обжига ферритов

Жидкофазное спекание способствует получению мелкозернистой и однородной структуры. Из-за расплавления при спекании одной из составляющих шихты происходит *заплывание* (залечивание) *пор* с одной стороны и *обволакивание зерен расплавом* — с другой. Изоляция частиц друг от дру-

га прослойкой расплава и его стягивающее действие препятствуют росту зерна.

Горячее прессование совмещает в себе операции прессования и спекания. Повышенные значения T и τ позволяют создать весьма благоприятные условия для роста зерен. Например, в Mn—Zn-ферритах выращивали зерна с диаметром до 300 мкм.

Управление зеренным составом методом затравок — в порошок ферритов вводят искусственные центры рекристаллизации, представляющие собой более крупные частицы того же химического состава, но с высоким совершенством структуры. Это могут быть специальные частицы спеченного феррита, которые и будут определять рекристаллизацию.

Для исследования микроструктуры готовят шлифы, которые затем травят. Травители могут быть самые разнообразные. Значительная часть РЭМ хорошо травится спиртовыми, водными растворами или концентрированной азотной кислотой в течение нескольких минут. Используют также серную, соляную, щавелевую кислоты и их смеси. Иногда их подогревают при травлении и даже кипятят. В отдельных случаях для труднотравимых материалов, например алюмооксидных, требуется плавиковая кислота.

Для определения пористости шлиф лучше не травить, а тщательно протереть спиртом, и поры обозначаются лучше.

При обработке шлифов кислотами на полированной поверхности могут возникнуть *фигуры травления* — видимые в микроскоп образования правильной формы разного оттенка на поверхности шлифа. Форма фигур зависит от кристаллографической ориентации плоскости среза кристаллов. Зерна, сошлифованные в плоскости куба 100, травятся с наиболее сильным потемнением. Распознать их в шлифе можно по характерным квадратным порам и фигурам травления [12]. Зерна, срезанные в плоскости октаэдра 111 после травления, имеют гладкую поверхность с фигурами травления и порами в виде треугольников. Другие плоскости среза зерен обнаруживают промежуточную степень потемнения при травлении, а поры имеют вид ромбов, трапеций и т. п. [44].

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДСТВА РЭМ

Глава 6. ФЕРРИТЫ ДЛЯ РАДИОЧАСТОТ

6.1. ХАРАКТЕРИСТИКА И НАЗНАЧЕНИЕ

Ферриты — это оксидные электронные полупроводники, синтезированные из оксидов металлов на основе Fe_2O_3, которые при наложении электрического поля обладают определенными электромагнитными параметрами [1, 4, 12]. Общая формула ферритов $(Me_2^kO_k^2)_{m/2}(Fe_2O_3)_n$, где Me — характеристические металлы, определяющие название феррита; k — валентность Me; m и n — целые числа. Известны ферриты, в которых кислород частично замещен элементами F, Cl, S, Se, Te и др.

Ферриты, используемые в магнитных элементах и компонентах радиочастотного диапазона (10^3—10^8 Гц), в основном имеют структуру типа шпинели, характеристические металлы в ней двухвалентные и химическая формула феррита имеет вид $Me^{2+}O^{2-}\times$ $\times Fe_2O_3 = MeFe_2O_4$. Известен природный магнитный материал — магнетит или феррит железа — Fe_3O_4, формула которого $Fe_3O_4 =$ $= FeO \cdot Fe_2O_3$.

Шпинель — это керамический минерал — $MgAl_2O_4$. Решетка типа шпинели — это *гранецентрированная кубическая решетка* с плотной упаковкой кислородных ионов (анионов O^{2-}), между которыми возникают *междоузлия* (подрешетки) двух типов: *B* — *октаэдрическая,* в которых размещаются катионы, Fe^{3+}; *A* — *тетраэдрическая* в ней размещаются Me^{2+}. Одна ячейка шпинели состоит из восьми формульных единиц $MeFe_2O_4$ и содержит 32 иона кислорода и 24 иона металла. Различают три вида шпинели: нормальную, обращенную и смешанную. Примером *нормальной* шпинели может быть $ZnFe_2O_4$. В *обращенной* шпинели ионы Me^{2+} входят в положение *B*, а Fe^{3+} размещены между *A* и *B*, и формула имеет вид $Fe^{3+}[Me^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$. Выражение в квадратных скобках относится к октаэдрической позиции, такую шпинель имеют ферриты, например $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$. *Смешенная* шпинель имеет распределение Me^{2+} и F^{3+} по обеим подрешеткам, и формула ее в общем случае $Me_xFe_{1-x}[Me_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$, где x — мера обращенности шпинели.

Распределение катионов и анионов в решетке типа шпинели таково, что каждый анион кислорода окружен четырьмя катионами металлов, притом два из них из подрешетки *A* и два — из *B* (рис. 6.1). Между катионами разных подрешеток существует кос-

венное обменное взаимодействие с помощью возбужденного состояния немагнитных анионов кислорода. Это взаимодействие отрицательное, результат которого — *антипараллельная ориентация магнитных моментов доменов катионов,* находящихся в окта- и тетрапозициях. Создается *магнитная коллинеарная структура,* свойственная ферромагнетизму или неполностью скомпенсированному антиферромагнетизму. Ферриты — типичные представители этого вида магнетизма. Суммарная намагниченность шпинели J_s представляет собой разность намагниченностей подрешеток A и B:

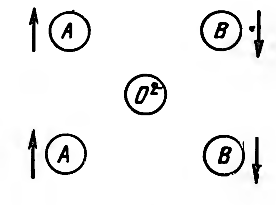


Рис. 6.1. Схема формирования ферримагнетизма в шпинели

$$J_s = J_B - J_A.$$

Валентное состояние ионов, их распределение по подрешеткам шпинели, степень проявления ферромагнетизма, а также дефекты кристаллической структуры определяют все физико-химические характеристики и электромагнитные параметры ферритов.

Основным препятствием для использования магнитных материалов в РЭА являются *вихревые токи* (Фуко), которые как бы уменьшают *эффективное сечение магнитопроводов* и вызывают потери электромагнитной энергии при перемагничивании. Ферриты имеют огромное электрическое сопротивление в отличие от металлических магнетиков, которые относятся к проводникам. Это резко уменьшает потери и позволяет использовать ферриты в ВЧ, СВЧ и даже оптическом диапазоне частот.

Классическим *металлическим магнито-мягким материалом* является сплав пермаллой (Fe+Ni). Сравнение этого сплава с ферритом (рис. 6.2, непрерывная линия — μ; штриховая — tgδ), показывает явное преимущество, феррит в большом диапазоне частот имеет практически постоянную магнитную проницаемость, в ряде случаев более высокие характеристики и лучшую технологи-

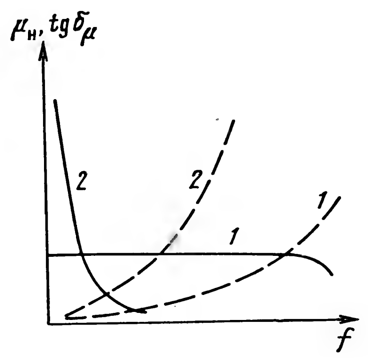


Рис. 6.2. Зависимость электромагнитных характеристик материалов от рабочей частоты:
1 — феррит, *2* — пермалой

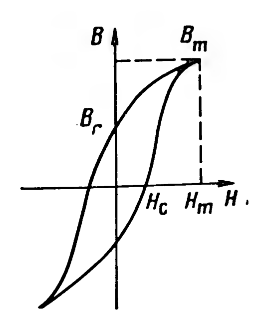


Рис. 6.3. Округлая петля гистерезиса

ность. Он способен намагничиваться до насыщения в сравнительно слабых полях. Эти обстоятельства ставят ферриты вне конкуренции с металлическими магнитными материалами, которые все больше вытесняются из РЭА.

Ферриты, используемые в РЧ диапазоне, имеют *округлую петлю гистерезиса* (ОПГ) и соотношение $B_r/B_m=0{,}3—0{,}6$ (рис. 6.3). Высокое значение максимальной индукции B_m в сочетании с низкой остаточной B_r позволяет использовать эти материалы в импульсных трансформаторах. К ферритам с ОПГ относятся две группы: Mn—Zn и Ni—Zn. Промышленность выпускает около 60 марок таких ферритов с диапазоном магнитной проницаемости 15000—5, используемых в различных радиотехнических устройствах на частотах 1 кГц — 1 ГГц. Для Mn—Zn-ферритов область частот 3—5 МГц является граничной (марка 700НМ). Для больших частот необходимы Ni—Zn-ферриты. Магнито-мягкие РЧ-ферриты нашли в РЭА применение при работе в *слабых полях*, для которых справедлив эмпирический *закон Рэлея* $\mu=\mu_н(1+\alpha_н H)$, где $\mu_н$ — начальная магнитная проницаемость; $\alpha_н$ — коэффициент амплитудной нестабильности в области линейного участка зависимости μ от H.

В слабых полях μ возрастает линейно с H. Для различных материалов интервал этих полей разнообразен: от единиц А/м для $\mu=10\,000$ до тысяч А/м для $\mu=10$. Индукция, возбуждаемая в ферритах в этих полях, составляет 0,05—0,1 Тл. Соотношение индукции B, намагниченности J и магнитной проницаемости μ для ферритов с ОПГ показано на рис. 6.4.

Ферриты с ОПГ по сравнению с металлическими магнитными материалами в РЭА обладают рядом преимуществ:

высокое удельное электрическое сопротивление снижает вихревые токи в магнитопроводах до ничтожно малых значений;

кривая намагничивания и форма петли гистерезиса у металлических ферромагнетиков претерпевают значительные изменения при переходе от постоянных к ВЧ полям; у ферритов в некотором интервале частот они сохраняются;

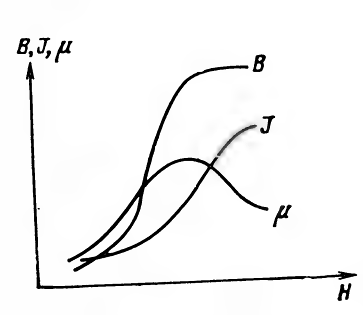


Рис. 6.4. Кривая намагничивания

индукция, возбуждаемая синусоидальным полем, практически тоже синусоидальна и потери на гистерезис незначительны.

Главное требование к ферритам с ОПГ — достижение максимальной μ и минимальных потерь при наименьших напряженностях магнитных полей. Этим требованиям могут отвечать Mn—Zn- и Ni—Zn-ферриты, имеющие одинаковую начальную μ. Однако первые обладают рядом преимуществ: у них меньше потери, лучше термостабильность, выше температура точки

Кюри и др. В то же время Ni—Zn-ферриты обладают более высокой максимальной μ, для чего требуются меньшие значения полей; при частотах более 1 МГц они предпочтительнее.

Ферриты для РЧ выпускаются промышленностью в больших количествах. Они известны с начала века, применяются в РЭА с 40-х гг., но современное состояние теории ферримагнетизма и практика пока таковы, что не позволяют стабильно получать материалы с заданными характеристиками. Это объясняется тем, что данные ферриты, особенно Mn—Zn, сильно *структурно-чувствительные материалы.* Доминирующую роль в формировании структуры и электромагнитных параметров играют ионы Fe и Mn, обладающие явлением полиморфизма, которое усложняет технологию производства материалов. Не решены полностью вопросы оснащения технологии специальным оборудованием и аппаратурой.

Ферриты Mn—Zn подразделяются на две группы [7, 8, 13]. *К первой* относятся ферриты системы Fe_2O_3—MnO—ZnO, не содержащие других оксидов и специальных добавок. Они предназначены для работы в диапазоне частот до нескольких сот килогерц в тех случаях, когда не предъявляется повышенных требований к температурной стабильности $\mu_н$ и она не контролируется. Это ферриты 6000НМ, 4000НМ, 2500НМС, 2000НМ и др. В марке цифра указывает значение $\mu_н$; буквы означают: Н — низкая частота, М — феррит марганцевый, С — для сильных полей с добавкой NiO. *Во вторую группу* объединены ферриты, которые имеют ту же химическую природу, но в состав дополнительно вводят присадки CoO, TiO_2 и др. Такие ферриты имеют лучшую и контролируемую температурную стабильность и предназначены для использования в слабых и средних полях в диапазоне частот до 3 МГц (2000НМ1, 1500НМ2, 1500НМ3, 1000НМ3, 1100НМИ и др.). Цифра в конце марки указывает порядковый номер разновидности по электромагнитным параметрам: с увеличением номера термостабильность возрастает; буква И — для импульсных полей.

Из ферритов изготавливаются изделия очень разнообразных форм: К (кольцо), Б (броневой), Ч (чашка), П-, Ш-, О-, Н-, Е-, F-образных форм, пластины, стержни, магнитные головки, раструбы отклоняющих систем и другие с типоразмерами около 1000 наименований. В случае Б, Ш, Г, Е сердечники магнитопроводов состоят из двух деталей, иногда имеют зазор, повышающий термостабильность изделий.

Для получения максимальных значений магнитной проницаемости используют сердечники с замкнутой магнитной цепью. Ферритовые устройства (исключая ферритовые постоянные магниты) обычно состоят из ферритовых элементов и какой-либо проводниковой системы, канализирующей распространение электромагнитной энергии, например обмотки.

Для оценки *электромагнитных параметров ферритов* РЧ принято несколько показателей: начальная магнитная проницаемость $\mu_н$; магнитные потери (измеряемые в полях 0,8 и 8 А/м) $tg\delta/\mu_н$;

магнитная индукция B; относительный температурный коэффициент начальной магнитной проницаемости $\alpha_{\mu_н}$ в интервале температур от—70 (203) до +155 °С (428 К); потери на гистерезисе $\delta_h/\mu_н^2$; параметры петли гистерезиса; температура точки Кюри θ_k.

6.2. МАРГАНЕЦ-ЦИНКОВЫЕ ФЕРРИТООБРАЗУЮЩИЕ СИСТЕМЫ

Ферриты железа. Простые ферриты типа Me—O, MeO—Fe_2O_3 обладают невысокими электромагнитными параметрами и в РЭА практически не применяются. Но к их изучению прибегают при оценке поведения и свойств многокомпонентных ферритовых систем. Поэтому полезно рассмотреть характеристики исходных компонентов, их температурные превращения по диаграммам состояния, физико-химические свойства отдельных фаз, условия проявления магнетизма и т. п. [1, 11—13].

Особая роль в *процессе ферритообразования* принадлежит *оксидам железа,* так как они составляют основу любых ферритов. В соответствии с диаграммой состояния Fe—O железо может образовывать с кислородом три формы оксидов: FeO — *вюстит,* Fe_3O_4 — *магнетит* и Fe_2O_3 — *гематит*. Чтобы получить феррит с заданными свойствами, требуется правильно выбрать не только состав, но и обеспечить в феррите определенную концентрацию ионов Fe^{2+} (спекание в заданных условиях). Присутствие Fe^{2+} снижает электропроводность и увеличивает магнитные потери. При высоких температурах более стабильны двух-, а при низких — трехвалентные ионы железа. Поэтому чем более окислительная атмосфера и меньше скорость охлаждения, тем меньше будет F^{2+}. Спекание и охлаждение в инертных газах и разреженном воздухе, а также быстрое охлаждение увеличивают концентрацию Fe^{2+}. Практически все ферриты при $T>1300$ °С (1573 К) имеют склонность к диссоциации, для устранения которой увеличивают давление кислорода. Гематит переходит в магнетит при $T=1400$ °С (1673 К), однако в реальных условиях возможно появление Fe^{2+} и при более низких температурах, если давление кислорода снизится. Количество FeO увеличивается с увеличением Fe_2O_3. Например, с увеличением Fe_2O_3 с 50 до 60 % концентрация FeO повышается от долей до 1,5 %. Введение V_2O_5 и других добавок снижает это значение. Для изучения Fe_2O_3—MnO—ZnO-системы необходимо рассмотреть каждую простую систему Me—O, а затем их сочетание с Fe_2O_3.

Вюстит имеет кубическую решетку и ни при каких температурах не отвечает составу FeO, обычно колеблется от $Fe_{0,91}O$ до $Fe_{0,95}O$ или $FeO_{1,05}$. Такое отклонение от *стехиометрии* можно объяснить наличием в решетке или ионов кислорода в междоузлиях, или вакансий катионов Fe, чем больше которых, тем меньше плотность и размеры ячейки. При изменении $Fe_{0,91}$—$Fe_{0,95}$ в вюстите плотность увеличивается с 5,613 до 5,728 г/см^3, постоянные решетки соответственно 4,202 и 4,301 Å. Магнитными свойствами вюстит не обладает и в технологии ферритов не применяется.

Магнетит Fe_3O_4 (Fe_2O_3FeO) — простейший феррит железа, имеет структуру обращенной шпинели $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$. Проявляет слабые свойства ферримагнетизма. Наибольшим магнитным моментом и наименьшей коэрцитивной силой обладает магнетит стехиометрического состава (однофазный). При небольших отклонениях от стехиометрии обнаруживается вторая фаза, следовательно, ни FeO ни Fe_2O_3 в феррите не растворяются. Магнетит встречается в природе. Искусственный магнетит может быть получен окислением производных двухвалентного и восстановлением трехвалентного железа. Он легко окисляется кислородом воздуха, поэтому при получении феррита необходима равновесная атмосфера в интервале 400—1400 °C (673—1673 K), которая может быть создана, например, смесью CO_2 и CO. Магнитные свойства феррита железа слабые: $\mu=70$; $B_s=0{,}6$ Тл; $H_c=1{,}2$ А/м; $\rho=$ $=10^{-2}$ Ом·см; $\theta_k=585$°C (858 K). Малые значения μ и ρ ограничивают применение феррита.

Гематит Fe_2O_3 — наиболее простейший феррит железа. Известны четыре кристаллических модификации гематита; α, γ, δ и β. Две последние при $T=110$ °C (383 K) переходят в α-Fe_2O_3 (β — на поверхности частиц), поэтому в технологии ферритов не используются. Основным сырьем для ферритов служит α-Fe_2O_3. Она имеет ромбоэдрическую решетку (изотипную корунду), состоит из шести ионов кислорода и четырех ионов железа. По магнитным свойствам она парамагнитна. Модификация γ-Fe_2O_3 имеет дефектную структуру кубической шпинели с катионными вакансиями □ и формулу $Fe_8^{3+}[(Fe_{13}^{3+})_{1/3}(\square_2)_{2/3}]O_{32}$.

По магнитным свойствам это антиферримагнетик (как и δ-Fe_2O_3); всегда присутствует в сырье совместно с α-Fe_2O_3 и играет большую роль в синтезе ферритов. Но γ-Fe_2O_3 — *метастабильная фаза*. При нагревании она легко переходит в магнетит и, наоборот, окислением магнетита можно получить γ-модификацию. Температура перехода $\gamma\to\alpha$ практически не установлена и по разным источникам колеблется в пределах 275—800 °C (548—1073 K). Это можно объяснить разными факторами и прежде всего физико-химическими свойствами оксида (форма и величина частиц, поверхностная энергия и т. д.). Если частицы имеют удлиненную форму, то температура этого перехода 575—580 °C (848—853 K), $\theta_k=675$ °C (948 K). В зависимости от метода получения соотношение фаз α и γ в оксиде железа разное: γ-фаза более дефектная и поэтому более активна, чем α-Fe_2O_3. Гематит способен растворяться в шпинелях. При температурах образования твердых растворов чистый оксид Fe_2O_3 находится в α-фазе, а в твердые растворы шпинели вступает как дефектная шпинель, т. е. в виде γ-Fe_2O_3. Это важно при синтезе сложных по составу ферритов, так как определяет воспроизводимость их свойств.

Феррит марганца. Марганец обладает полиморфизмом, поэтому в системе Mn—O может образовывать оксиды разной валентности. Это является причиной того, что диаграмма состояния

Mn—O не построена, несмотря на важность и необходимость ее для производства Mn-ферритов. Наиболее типичны модификации: MnO; Mn_3O_4, Mn_2O_3 и MnO_2. Разные степени окисления могут быть и в феррите $(Me^{2+}Mn^{x})\,O\cdot Fe_2O_3$. Закись марганца MnO— *манганозит* — имеет кубическую решетку (подобно вюститу) и только в двухвалентном состоянии Mn должен входить в шпинель ферритов. Однако манганозит — фаза переменного состава с колебанием кислорода в пределах $MnO_{0,9}$—$MnO_{1,1}$; он способен окисляться даже при комнатной температуре и в водных растворах. При нагреваниях в разных условиях образует высшие оксиды Mn_3O_4, Mn_2O_3 или однородные вещества переменного состава от MnO до $Mn_{1,74}$. Стабильность MnO проявляется только при $T>900$—1000 °С (1173—1273 К). С понижением температуры закись марганца переходит в Mn_3O_4 и Mn_2O_3, а при быстром охлаждении или охлаждении в инертной среде можно получить MnO и при комнатной температуре, но в метастабильном состоянии. Разложения MnO до 1700 °С (1973 К) практически не наблюдается, поэтому при принятых для спекания ферритов температурах >1000 °С (1273 К) нет оснований опасаться полиморфных превращений и разложения оксида. Пары H_2O и CO_2 не восстанавливают MnO.

Гаусманит Mn_3O_4 — наиболее устойчивая форма, в которую переходят все высшие и низшие оксиды марганца. Три полиморфные модификации имеет Mn_3O_4. Для образования феррита важны две из них: β со структурой деформированной шпинели и γ-кубическая. Переход β-Mn_3O_4 → γ-Mn_3O_4 происходит при $T=1160$—1170°С (1433—1443 К). Mn_2O_3 переходит в Mn_3O_4 при $T\geqslant 925$°С (1198 К). При обжиге ферритов, по-видимому, всегда образуется часть гауманита.

Промышленность не выпускает Mn_3O_4; MnO_2 не имеет достаточно определенного химического состава и чистоты и для технологии ферритов не представляет интереса.

Курнакит Mn_2O_3 имеет также несколько кристаллических модификаций и в производстве применения не нашел. В технологии марганецсодержащих ферритов в качестве исходного компонента, как правило, используют $MnCO_3$.

Система MnO—Fe_2O_3 — *моноферрит марганца*. В соответствии с диаграммой состояния Fe_2O_3—Mn_2O_3 [1, 14] оксиды образуют различные соединения в зависимости от свойств и режимов термообработки: до 1000 °С (1273 К) — твердые растворы Fe_2O_3 и Mn_2O_3; свыше 1000 °С (1273 К) — структура типа шпинели $MnFe_2O_4$ со следующим распределением катионов по тетра- и окта-позициям: $M^{2+}_{0,8}Fe^{3+}_{0,2}[Mn^{2+}_{0,2}Fe^{3+}_{1,8}]$.

Температура обжига ферритов 1250—1400 °С (1523—1673 К) совпадает с *температурной областью устойчивости марганцевой шпинели*. Однако при охлаждении в интервале 900—1000 °С (1173—1273 К) происходит окисление марганца $Mn^{2+}-e\rightarrow Mn^{3+}$. Это полиморфное превращение может происходить даже в отсутствие кислорода и быть следствием электронных переходов между

ионами Mn и Fe: $Mn^{2+}+$ $+Fe^{3+} \rightleftarrows Mn^{3+}+Fe^{2+}$. Обмен электронами — обратимый процесс, он может происходить как внутри окта- и тетра-позиций шпинели, так и между ними (рис. 6.5), причем в тетрапозициях эти переходы менее вероятны, чем в окта. Подобные переходы возможны в феррите даже при комнатной температуре, т. е. при старении ферритов. Это приводит к распаду шпинели на немагнитные фазы Mn_2O_3 и Fe_2O_3, которые образуют между собой немагнитные твердые растворы. При охлаждении на воздухе марганцевую шпинель получить невозможно. Предотвращение валентного превращения марганца и удержание его в двухвалентном состоянии — основная задача технологии. Для точного определения технологических режимов охлаждения надо знать *фазовую диаграмму* Fe_2O_3—MnO в координатах состав — температура — давление, но она не построена из-за полиморфизма марганца.

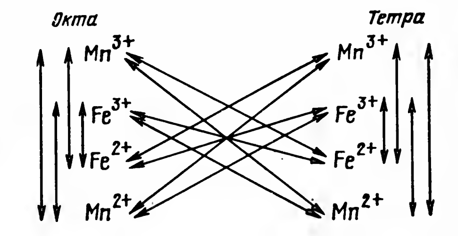


Рис. 6.5. Возможные переходы электронов в шпинели марганцевого феррита

В зависимости от среды охлаждения возможны разнообразные структуры в феррите марганца:

при правильно подобранной среде $MnO+Fe_2O_3 \rightarrow MnFe_2O_4$;

с недостатком кислорода $MnO+Fe_2O_3-[O] \rightarrow MnO \cdot 2FeO$;

при небольшом избытке кислорода $MnO+Fe_2O_3+a[O] \rightarrow$ $\rightarrow (1-3a)\ MnFe_2O_4 \cdot a\ Mn_3O_4+3a\ Fe_2O_3$, т. е. выделяется свободная фаза $\alpha=Fe_2O_3$ и в шпинели присутствует Mn_3O_4. При дальнейшем избытке кислорода шпинель распадается и в структуре будут присутствовать только две последние фазы.

Для того чтобы получать структуру типа шпинели, необходимо при охлаждении поддерживать равновесное для нее парциальное давление кислорода. Равновесная атмосфера для данной температуры становится окислительной при снижении температуры и может вызвать окисление, особенно с поверхности образцов. Mn-шпинель устойчива в обычной среде при $T \geqslant 1200$ °C (1473 K). При охлаждении применяют защитные атмосферы или вакуум. При $T=1580$ °C (1853 K) феррит марганца плавится, а при $T=$ $=1200$ °C (1473 K) образует феррит с ZnO.

Феррит цинка. Это твердый раствор $ZnFe_2O_4$, он не обладает магнитными свойствами, если соотношение компонентов 1 : 1 и ионы Zn расположены в тетраэдрических узлах. Нарушение стехиометрии в сторону увеличения Fe_2O_3, несовершенство кристаллической решетки (наличие анионных вакансий) и, наконец, расположения части ионов Zn в окта-позициях приводят к появлению у феррита цинка магнитных свойств. Они зависят от соотношения компонентов, температуры, атмосферы, режимов спекания и охлаждения.

При высоких температурах ZnO обладает летучестью, что приводит к неоднородности его распределения в феррите. В разных условиях (температура, время, форма образца) при начальной концентрации Zn 0,75—1 атом/моль она может уменьшаться «внутри—на поверхности» до (0,6—0,74) — (0,4—0,6). При $T=1440$ °C (1713 K) потери Zn за один час составляют до 10 %. Процесс испарения Zn и цинкового феррита состоит из восстановления катионов Zn двухвалентным Fe в атомы Zn и последующего испарения их, $T_{кип}=970$ °C (1243 K). Диаграмма состояния MnO—ZnO не исследована. Отсутствуют данные о растворимости этих соединений. Учитывая, что MnO имеет кубическую решетку, а ZnO — гексагональную, большой растворимости друг в друге вряд ли можно ожидать.

Система MnO—ZnO—Fe_2O_3—тройная с очень сложными физико-химическими превращениями с технологической точки зрения наиболее сложна и трудноуправляема при изготовлении ферритов. Эту систему можно рассматривать как смесь двух составов простых ферритов: $MnFe_2O_4$—$ZnFe_2O_4$. В системе существует непрерывный ряд твердых растворов, построение диаграммы затруднено из-за нестабильности ионов Mn и летучести Zn. Введение ZnO в марганцевый феррит значительно улучшает электромагнитные параметры материала. Ферриты Mn—Zn обладают наибольшей магнитной проницаемостью по сравнению со всеми другими феррит-шпинелями и их твердыми растворами. Промышленностью освоен выпуск таких ферритов с $\mu=10000$ и возможно производство ферритов с $\mu=20000$.

Фазовый состав и свойства Mn—Zn-ферритов изучались по диаграммам, построенным в концентрационном треугольнике Гиббса-Розебома [13]. Составы для изучения выбраны по линиям, проходящим через вершины треугольника и точки на линии 50 % мол. Fe_2O_3 через 5 % ZnO (рис. 6.6). Эти составы характеризуются постоянным отношением содержания двух компонентов и изменением только третьего компонента у вершины треугольника (составы обозначены точками), через которую проходит линия. Точки на линии 50 % Fe_2O_3 соответствуют ферритам со стехиометрическими (эквимолярными) составами $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_{4-\gamma}$.

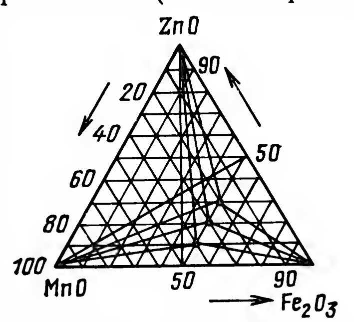


Рис. 6.6. Составы Mn—Zn-ферритов в концентрационном треугольнике

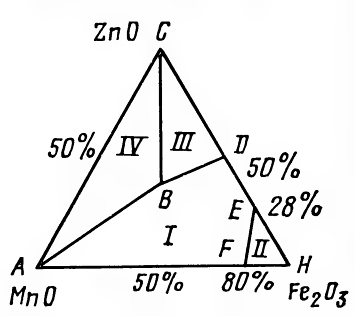


Рис. 6.7. Области равновесных фаз ферритов

Исследование фазового состава системы Mn—Zn проводили по изотермическим разрезам диаграммы при обжиге ферритов с $T=1370$ °С (1643 К) с охлаждением по заданной вакуумной программе. Такой разрез показан на рис. 6.7, на котором можно выделить четыре области существования равновесных фаз. Область *I* представляет ферриты, в которых имеется только одна фаза кубической шпинели — *однофазные твердые растворы.* Эта область является стехиометрической и в ней лежат все составы промышленных ферритов. При отклонениях от стехиометрии состав остается однофазным и со структурой шпинели. Введение избытков MnO и ZnO не приводит к образованию второй фазы. Ферриты, в состав которых входит менее 50 % Fe_2O_3, являются однофазными, т. е. весь избыток Fe_2O_3 входит в твердый раствор стехиометрического состава. Когда концентрация избытка Fe_2O_3 значительно превышает 50 %, ферриты состоят из двух фаз — шпинельной и гематита $\alpha = Fe_2O_3$, в пределе — это Fe_2O_4. Области *II, III, IV* промышленного значения не имеют. Однако некоторые исследователи [14] выражают сомнения по поводу такого подхода к изучению фазового состава ферритов. Основаниями для этого явилось то, что при вакуумных охлаждениях в ферритах не контролировалось содержание кислорода, а это не дает гарантии того, что фазовый состав, достигнутый при $T=1370$ °С (1643 К), не изменился в процессе охлаждения. Не учитывались также возможное испарение Zn и внутренние напряжения в образцах. Следовательно, диаграмму нельзя считать равновесной, но ценность диаграммы для технологии ферритов несомненна.

Чтобы получить Mn—Zn-ферриты с максимальной магнитной проницаемостью, минимальными электромагнитными потерями и необходимой стабильностью свойств, требуется выполнение трех условий: сохранение марганца в шпинели в двухвалентном состоянии; соблюдение стехиометрического соотношения двух- и трехвалентных ионов железа; определенное содержание железа в феррите. Исследования показали, что при содержании Fe_2O_3 до 50 % μ возрастает, проходит через максимум, а затем падает. Максимум μ приходится на небольшой избыток Fe_2O_3, равный 2—3 % по отношению к стехиометрическому (50 %). Промышленные марки ферритов имеют 52—54 % мол. Fe_2O_3. Условия синтеза должны обеспечивать соотношение $mFe_2O_3 \cdot nMnO \cdot pFeO \cdot gZnO$, где m, n, p, g — молярные проценты и $m+n+p+g=100$ % ($m=50$; $24<n<38$; $0{,}3<p<7{,}5$ %; g — остальное). Такие требования к составу феррита можно обеспечить созданием равновесной атмосферы при охлаждении в процессе обжига ферритов, хотя иногда от нее отступают, например для получения нужной концентрации Fe^{2+}.

Существует *универсальная диаграмма равновесной атмосферы Блэнка,* позволяющая определить равновесную по содержанию кислорода атмосферу для данного температурного режима спекания. Она разрабатывалась для Mn—Zn— и Ni—Zn-ферритов и справедлива для бариевых, иттриевых и других ферритовых сис-

тем. Для Mn—Zn-ферритов отечественного производства были разработаны свои диаграммы.

6.3. ОСОБЕННОСТИ СПЕКАНИЯ Mn—Zn-ФЕРРИТОВ

Ферриты Mn—Zn заданных составов в зависимости от условий синтеза могут обладать высокими электромагнитными параметрами либо быть почти немагнитными. Это связано с полиморфными превращениями Mn и Fe. Ферриты будут иметь нужные свойства, если их состав близок к стехиометрическому и соотношение двух- и трехвалентных ионов будет равно 1 : 2 (стехиометрия — это количественное соотношение, в котором вещества вступают в химические взаимодействия). Стехиометрический состав феррита содержит однофазные твердые растворы с устойчивой структурой шпинели в атмосфере воздуха только при температуре $T \geqslant 1200$ °C (1473 K). В смеси, составленной произвольно, кроме шпинелидов, образуются избыточные компоненты, выпадающие в виде второй фазы. Трудность получения Mn—Zn-ферритов с заданными параметрами объясняется сложностью распределения при спекании двух- и трехвалентных ионов по окта- и тетрапозициям шпинели и обеспечения нужной степени ее *обращенности.* В этих условиях могут получаться *твердые растворы замещения или внедрения,* а отдельные компоненты окисляться или восстанавливаться, что приводит к появлению немагнитных фаз. Потери кислорода могут частично или полностью компенсироваться поглощением из окружающей среды при низких температурах на стадии охлаждения, если обеспечить соответствующие условия. Технологические режимы спекания ферритов: температура, изотермическая выдержка при ней; выбор среды, закономерность ее изменения; скорость подъема и снижения температуры; специальные меры. Эти режимы взаимосвязаны между собой и не могут быть выбраны независимо друг от друга.

Температура, достаточная для полного завершения реакции ферритизации и образования шпинели составляет $T_{сп} \approx 0{,}8\, T_{пл}$. Поверхностные слои феррита, обладающие большей подвижностью ионов, начинают спекаться при температуре около $0{,}52\, T_{пл}$. Снижению температуры способствуют высокие дефектность решетки и дисперсность частиц порошка, так как они облегчают течение диффузионных процессов. Однако $T_{сп}$ является недостаточной для получения материала с высокими значениями плотности, механической прочности и среднего размера зерен, степень ферритизации всегда меньше 100 %. Для разных марок Mn—Zn-ферритов $T_{сп} = 1250—1400$ °C (1523—1673 K). Повышение температуры спекания способствует более полному протеканию реакций и увеличению плотности структуры, но одновременно приводит к изменению химического состава материала из-за частичного распада уже образовавшихся ферритов; испарению некоторых оксидов (ZnO); потере кислорода; изменению валентности ионов металлов; образованию неферромагнитных фаз. Материал, спеченный

при высоких температурах, имеет поверхность излома не по *межкристаллитной фазе,* а по самим зернам. Это показывает, что спекание при повышенных температурах уменьшает прочность зерен. Это следствие коалесценций, образования вакансионных пор и приводит к неоднородности и ухудшению свойств ферритов.

Изотермическая выдержка зависит от объема (сечения) изделий и составляет обычно 3—6 ч, скорость нагрева 50—200 °С/ч (К/ч).

Атмосфера спекания — решающий фактор в технологии. Если весь цикл обжига проводить с неизменным давлением кислорода, то содержание его в поверхностных слоях ферритов при понижении температуры все время будет увеличиваться по сравнению с установившемся во время изотермической выдержки при максимальной температуре. Если скорость диффузии кислорода из поверхностных слоев во внутренние превышает скорость охлаждения изделий, то при комнатной температуре кислород распределяется равномерно по объему. И наоборот, если скорость диффузии меньше скорости охлаждения, то получаются *слоистые ферриты* с разным содержанием кислорода в направлении от поверхности в объем.

Оксиды и ферриты при данной температуре не диссоциируют и не присоединяют кислород, если парциальное давление его P_{O_2} в окружающей среде равно упругости диссоциации спекаемого вещества. Такая среда называется равновесной. *Парциальное давление кислорода* — это давление, которое он имел бы в смеси газов, если бы занимал весь объем смеси. Для воздуха $P_{O_2} = 20$ КПа соответствует атмосферному, т. е. 21 % (содержание кислорода в воздухе) от 101 КПа (760 мм рт. ст.). С ростом температуры упругость диссоциации оксидов и ферритов возрастает и при постоянном давлении в среде равновесие смещается в направлении их разложения, что приводит к потере кислорода (уходит из решетки) и понижению валентности ионов металлов. И наоборот, с понижением температуры кислород присоединяется, происходит окисление ферритов и валентность ионов металлов увеличивается.

Надо создать определенное парциальное давление P_{O_2} и при охлаждении понижать его плавно или ступенчато с таким расчетом, чтобы при всех температурах сохранялось равновесие между упругостью диссоциации феррита и внешним давлением кислорода. И это единственный метод.

Упругость диссоциации ферритов в зависимости от температуры изменяется по закону $\lg P_{O_2} = A - B/T = f(T)$, где A и B — постоянные величины; T — температура спекания, К. Например, для оксидов Fe уравнение имеет вид

вюстит FeO $\lg P_{O_2} \geqslant 10{,}97 - 30870/T$;

гематит F_2O_3: $\lg P_{O_2} = 35{,}0 - 50300/T$.

Нагрев и спекание ферритов производят со свободным доступом воздуха. Для обеспечения равновесной среды при охлаждении

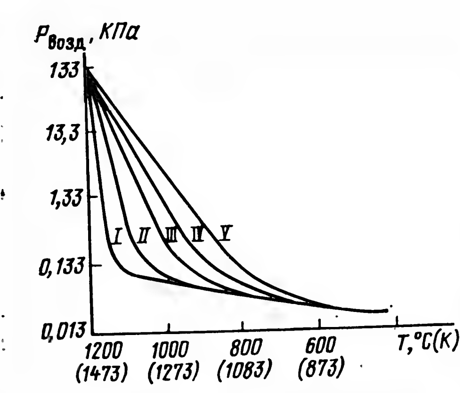


Рис. 6.8. Кривые изменения давления кислорода при охлаждении при спекании Mn—Zn-ферритов

и для предотвращения валентного превращения Mn были разработаны вакуумные режимы для Mn—Zn-ферритов [13]. Понижение температуры и давления воздуха, а значит и парциального давления кислорода, должны производиться одновременно так, чтобы соблюдались закономерности, показанные на рис. 6.8. В печи при этом создается равновесная атмосфера (контролируемая газовая среда). Предложено пять *вакуумных режимов (программ) охлаждения* (N_p) от температуры устойчивого состояния MnO при 1200 °C (1473 K) до 200 °C (473 K). Каждый режим обусловливает разную степень окислительно-восстановительных процессов в материале. При переходе от I к V режиму скорость охлаждения замедляется, что способствует бо́льшему окислению и наоборот. Первый режим восстановительный, пятый — окислительный. Установлено, что для получения максимального значения μ лучшие результаты дает первый режим и, наоборот, для минимальных tgδ и δ_r—V режим, но при назначении N_p надо учитывать концентрации Fe_2O_3. Временна́я стабильность μ во всех Mn—Zn-ферритах, охлажденных по IV—V режимам, значительно ниже, чем на I—II. Однако диаграмма не учитывает возможного обмена атмосферы в печи, засорения ее парами испаряющегося из изделий пластификатора, огнеупоров, летучих примесей сырья, неоднородности температурного поля. Фактически кислорода в печи меньше на значение неучтенных засорений атмосферы. Это может отклонить кривые на 133 Па и ниже.

Существует два способа создания контролируемых газовых сред: изменением давления воздуха в печи в зависимости от температуры. Давление в печи при $T>115$—1200 °C (1423—1473 K) (область устойчивости Mn^{2+} $T=1150$—1400 °C (1423—1673 K) может составлять от 3 КПа до атмосферного. При охлаждении давление в печи уменьшают плавно или ступенчато до 0,13—0,01 КПа. Этот способ применяют в вакуумных электрических печах, которые оснащены форвакуумными насосами, манометрами для измерения давления 101—0,01 КПа, приборами для контроля и регулирования температуры.

Спекание изделий в среде азота с кислородом, парциальное давление кислорода изменяют в зависимости от температуры. Общее давление смеси находится на неизменном уровне, несколько превышающем атмосферное. Когда температура в печи 1150—1200 °C (1423—1473 K), парциальное давление кислорода в смеси

может лежать в пределах 0,65—20 КПа. При понижении температуры давление кислорода снижают плавно или ступенчато так, чтобы при 200 °С (473 К) оно составляло 0,27—0,027 КПа. Такой способ осуществляется в туннельных печах непрерывного действия. Содержание кислорода в различных зонах печи контролируется газоанализаторами и в пересчете на парциальное давление кислорода должно быть, как в вакуумных печах.

Чистота азота должна быть высокой и содержать кислорода не более 0,01 %. Можно применять Ar. Проводились работы по применению в качестве газовой среды смеси CO_2—CO. В жидкой углекислоте почти нет кислорода, однако она содержит до 0,1 % H_2O (слабоокислительная атмосфера).

Вторичного окисления марганца ($Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$) можно избежать, быстро охладив изделие (закалка) в интервале $T = 1100$—250 °С (1373—523 К) (μ будет выше, $\operatorname{tg}\delta$ — меньше), но из-за больших внутренних напряжений и образования микротрещин изделие будет иметь низкую механическую прочность и высокую хрупкость. Этот метод применяют при малых сечениях изделий, например в технологии ферритов с ППГ для запоминающих устройств ЭВМ.

Если нагрев ферритов при спекании проводить в вакууме, то окисления марганца не произойдет, а температура растворения избытка фазы α-Fe_2O_3 снизится или вообще эта фаза не появится. Структура зерна будет крупнее, однороднее, с меньшей пористостью, что приведет к увеличению магнитной проницаемости ферритов [44].

При спекании ферритовых изделий необходимо предусмотреть меры для предохранения от деформации, растрескивания и загрязнений материала.

Спекание ферритов — это сложный малоизученный многофакторный процесс, который весьма трудно предсказать или рассчитать. Материаловедческий подход к технологии и управлению свойствами ферритов развит недостаточно. В производстве, как правило, окончательные режимы спекания подбирают экспериментально при аттестации ферритового порошка.

6.4. ПРОМЫШЛЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ Mn—Zn-ФЕРРИТОВ

Задача технологии ферритов — получение из оксидов изделий заданных конфигураций и размеров со структурой типа шпинели, определенным зеренным составом, пористостью и электромагнитными параметрами экономически целесообразными способами. Проблемными при этом являются вопросы однородности структурно-фазового состава и воспроизводимости свойств материала. В производстве находят применение оксидный, солевой и соосажденный методы получения порошков; для формования применяются в основном методы: прессования, а также горячего литья под давлением, экструзия, горячее прессование и др. Спекание Mn—

Zn-ферритов из-за полиморфных превращений марганца необходимо проводить в специальной атмосфере или вакууме.

Выпускаемые ферриты делятся на две группы — I и II. Независимо от марки эти ферриты имеют общую основу Fe_2O_3—MnO—ZnO, содержание компонентов которых приводится в табл. 6.1.

Таблица 6.1. Химический состав Mn—Zn-ферритов

Химический состав, %	Fe_2O_3	MnO	ZnO
Массовый	52,5—54,8	24,5—35,8	23—9
Молекулярный	69,5—72,3	14,5—21,3	15,6—6,2

Получить определенные значения магнитной проницаемости, тангенса угла магнитных потерь в полях различной напряженности, температурного коэффициента магнитной проницаемости при положительных и отрицательных значениях температур с максимальной плотностью и однородной пористостью, отсутствием внешних дефектов на поверхности изделий можно при строгом соблюдении химического и структурно-фазового состава материала.

Выдерживать заданный химический состав в условиях промышленного производства трудно, так как исходные компоненты имеют разное содержание примесей и физико-химическое состояние, при работе оборудования возможны отклонения от заданных технологических режимов, в процессе изготовления шихты она засоряется, а неоднородности температуры и газовой среды при спекании затрудняют обеспечение заданной валентности входящих оксидов.

При изготовлении ферритов I группы, для которых гарантируется значение двух, трех параметров (μ, $\text{tg}\delta$) с соответствующими отклонениями от номиналов, используют стандартное сырье. Если требуется гарантировать пять и более параметров (μ, $\text{tg}\delta$, $TK\mu$, $\delta_г$, элементы петли гистерезиса и т. п.) в заданных диапазонах частот и температур (ферриты II группы), то используют *метод вариации составов шихт* или *двухпартионную технологию*. Параметры ферритов в большей степени зависят от содержания Fe_2O_3 (Fe_3O_4). Количество Fe_2O_3, превратившегося в Fe_3O_4, зависит от состава шихты и от числа примесей, которые могут препятствовать этому превращению или ускорять его.

Сущность двухпартионной технологии — в варьировании содержания Fe_2O_3 в составе феррита. Для этого приготавливают две партии шихты, отличающиеся по содержанию Fe_2O_3 от заданного состава на 1—1,5 %. Партию с бóльшим содержанием обозначают А, с меньшим — Б. Затем приготавливают пробные смеси по 100—200 г с соотношением А и В: 20+80; 40+60; 50+50; 60+40; 80+20 %, и изготавливают ферритовые изделия, например кольцевые сердечники, которые обжигают при разных режимах и измеряют их электромагнитные параметры. Такой процесс называ-

ют *аттестацией ферритового порошка.* По лучшим параметрам и технологическим режимам определяют окончательное соотношение А и Б, по которому приготавливается большая промышленная партия (несколько сот килограмм и более) и запускается в производство. Иногда варьируют ZnO. Пример составления шихты для марки прецизионного феррита 2000НМ1 показан в табл. 6.2.

Таблица 6.2. Химический состав и соотношение компонентов для двухпартионной технологии

Группы	Содержание компонентов в шихте, % мас.			
	Fe_2O_3	MnO	ZnO	CoO
А Б	70,1±0,3 71,8±0,3	19,8±0,3 18,7±0,3	9,9±0,3 9,3±0,3	0,2 0,2

Соотношения А и Б в образцах, %

А	20А	40А	50А	60А	80А	Б
100	80Б	60Б	50Б	40Б	20Б	100

В последние годы в технологии ферритов широко используется *распылительная сушка суспензий.* В производственном цикле ей предшествует комплекс операций по усреднению порошков, приготовлению, помолу и накоплению суспензий. Схема такого комплекса для изготовления пластифицированных пресс-порошков представлена на рис. 6.9, где *1* — усреднитель; *10, 11, 12, 13,* — емкости для ПАВ, смазки, связки, воды; *6—9*—реакторы-смесители; *5, 8* — насосы; *7* — мельница; *4* — СГУ; *2, 3* — сборники готового продукта и пылевых фракций пресс-порошков, возвращаемых на переработку. Такой же комплекс может быть использован и для приготовления шихты исходных компонентов. Если два таких

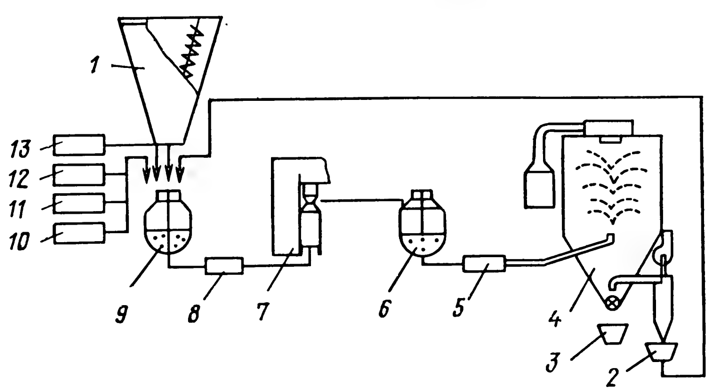


Рис. 6.9. Схема технологического процесса производства пресс-порошков

комплекса соединить печью для обжига шихты и помольным агрегатом, то это вариант современного аппаратурного оформления технологии производства пресс-порошков по оксидной технологии, начиная с исходных компонентов (процесса массоприготовления). Практически это поточно-механизированная линия с замкнутым технологическим циклом [10].

Усреднение порошка (смешивание шихты) производят в планетарно-шнековом смесителе. Суспензию с комплексом органических добавок предварительно смешивают в эмалированном реакторе емкостью 2000—3000 л, а затем подвергают помолу (дезагрегации) в атритторе емкостью 150—300 л непрерывного действия и накапливают в расходном реакторе, из которого суспензия подается в СГУ. Перед распылением производят *подбор факела распыла* на специальном стенде. Для гранулирования используют распылительные сушилки с объемом камеры 24 м^3 и более. Влажность распыливаемых суспензий шихты исходных компонентов составляет 35—45 %, плотность 1,8—2,1 г/см^3, суспензий ферритовых порошков — 28—33 % с плотностью 1,8—2,4 г/см^3 в зависимости от метода получения. *Распыление* осуществляют механическими центробежными форсунками с набором завихрительных камер с тангенциальными входами шириной 1—3 мм и соплами диаметром 1—1,5 мм. Давление распыления 0,5—1,5 МПа; удельные расходы суспензии 100 л/ч и более. Температура теплоносителя для шихты на входе СГУ составляет 350—500 °С (623—773 К), на выходе 150—220 °С (423—493 К). Органические добавки в суспензию шихты не вводятся. Это значительно облегчает ведение технологического процесса, а также подбор факела распыла. *Обжиг* шихты производится во вращающихся, туннельных и шахтных печах при температурах 900—1050 °С (1173—1323 К). Для последующего *сухого помола* в основном используют шаровые или вибрационные мельницы большой производительности. Приготовление суспензий и получение гранулированных пресс-порошков на СГУ принципиально не отличаются от рассмотренных, но зависят от предыстории ферритового порошка.

Для интенсификации и улучшения управления технологического процесса можно широко применять *методы физико-химической механики.* Эффективно разжижение суспензий, например сульфитным щелоком. Снижение их влажности с 40—45 до 28—32 % увеличивает плотность с 1,7 до 2,1 г/см^3, что, в свою очередь, повышает насыпную массу пресс-порошков с 1,2 до 1,35 г/см^3. При такой насыпной массе улучшается прессуемость и на 5—10% увеличивается плотность прессованных изделий. Меньшее количество влаги, подлежащее испарению при распылительной сушке, позволяет примерно на 50 % увеличить производительность СГУ, снизить температуру сушки с 350—400 (623—673 К) до 280—320 °С (553—593 К) на входе и с 160—180 (433—453 К) до 110—130 °С (383—403 К) на выходе. Такое понижение температуры обеспечивает более мягкие режимы гранулирования, снижает степень термического удара на гранулах. В состав суспензий

Mn—Zn-ферритов вводится пластификатор поливинилового спирта — глицерин (0,2—0,3 %), полиэтиленгликоль и другие, который дополнительно снижает отрицательное действие термического удара. В результате существенно повышаются пластичность и насыпная масса пресс-порошка, плотность прессованных изделий и всегда улучшаются электромагнитные параметры изделий.

Характерная особенность пресс-порошков — незначительное и постоянное значение относительной влажности 0,1—0,2 % при сохранении необходимой пластичности. В случае повышенной влажности и налипания прессуемого материала на пуансоны в него вводятся небольшие добавки (0,05—0,1 %) стеарата цинка, которые также действуя как смазка повышают стойкость пресс-форм.

Может показаться парадоксальным, что при прессовании пресс-порошков, полученных по традиционной технологии и имеющих остаточную влажность до 2 % налипание на пуансонах не наблюдается, а после распылительной сушки при влажности более 0,4—0,5 % иногда появляется. Это объясняется тем, что в отдельных гранулах материал находится в *пастообразном состоянии.* Такие гранулы при прессовании раздавливаются, в месте контакта с материалом пуансона появляются *увлажненные зоны* с возможными остатками пасты. При дальнейшем приложении усилия увлажненная часть смешивается с мелкими сухими фракциями порошка и вследствие адгезии ПВС прилипает к пресс-форме. После удаления пуансона на его поверхности останутся прилипшие частицы порошка, а на изделии — пятнистые образования. Это ухудшает внешний вид изделий и затрудняет работу пресс-автоматов. Следует стремиться к меньшему разбросу размеров гранул. Для гранул d—$2d$ (например, 80—160, 100—200 мкм и т. д.) содержание влаги между наружными и внутренними слоями отличается в два раза, а для $0,5d$—$3d$ — в десять раз.

Использование пресс-порошков марки 2000НМ1 при массовом прессовании броневых сердечников подтвердило высокую эффективность процесса распылительной сушки. В табл. 6.3 представлена сравнительная характеристика изделий, изготовленных из оксидных ферритовых пресс-порошков, полученных разными методами гранулирования.

Анализ свойств прессованных и обожженных изделий показывает, что плотность прессованных изделий из распыленных пресс-порошков несколько ниже, чем из полученных по традиционной технологии, но после спекания она увеличивается, что положи-

Таблица 6.3. Характеристика ферритовых изделий

Метод	$\gamma_{сыр}$, г/см³	$H_п$, %	Потери при вибрации, %	$K_{ус}$	$\gamma_{сп}$, г/см³
Просеивание	3,36	5,36	1,14	1,14	4,52
Распылительная сушка	3,15	0,53	7	1,155	4,79

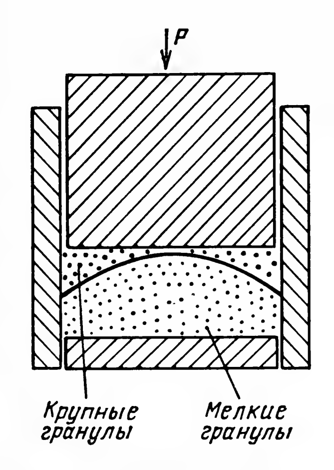


Рис. 6.10. Распределение гранул при засыпке в пресс-форму

тельно отражается на электромагнитных параметрах. Пресс-порошки, полученные сушкой распылением, имеют высокую сыпучесть, что способствует увеличению производительности оборудования и сокращению числа подналадок пресс-инструмента. Но высокая сыпучесть при значительной неоднородности гранулированного состава может оказать и отрицательное действие при прессовании (рис. 6.10). При чрезмерной сыпучести во время засыпки пресс-порошков в пресс-форме может происходить перераспределение гранулометрического состава. Гранулы большего размера, имеющие большую влажность в центре, будут располагаться ближе к периферии площади засыпки; мелкие — ближе к центру. Это приведет к разной плотности изделия в указанных участках, уменьшение плотности на периферийных участках произойдет из-за бóльшего содержания воды и пор, а в дальнейшем — к сколам и осыпаниям острых кромок изделий.

Пресс-порошки, полученные методом распылительной сушки суспензий, имеют еще ряд преимуществ и специфических особенностей. Использование таких пресс-порошков повышает стойкость пресс-форм. Даже на таких сложных по конфигурации изделиях, как броневые сердечники, она увеличивается в 1,5 раза и более. Однако при прессовании в ряде случаев требуется увеличение удельных давлений до 10 %. Отпрессованные детали имеют несколько меньшую механическую прочность и требуют более осторожного обращения при укладке и транспортировке. Это проявляется тем больше, чем значительнее были термические удары и коркообразование на гранулах во время распылительной сушки. Повышение активности порошков при введении в технологию мокрого помола и ПАВ влияет на усадку материала при спекании. В Mn—Zn-ферритах это выражается в увеличении коэффициента усадки на 1,5—2 % и требует соответствующих изменений размеров пресс-оснастки. В то же время значение коэффициента усадки сужается и стабилизируется. Спекание изделий следует проводить при более низких температурах и меньшем времени выдержки. Это позволило получить высокий процент выхода годных Mn—Zn-ферритов.

Технологические режимы при спекании Mn—Zn-ферритов зависят от химического состава и группы ферритов (табл. 6.4).

Скорости нагрева и охлаждения зависят от объема изделий (площади поперечного сечения), подлежащих прогреву. Если площадь не превышает 1 см^2, то скорость должна быть 200—300 К/ч,

Таблица 6.4. Ориентировочные режимы спекания ферритов

Группа ферритов	Температура, °С (К)	Выдержка, ч	$K_{ус}$	$\mu_н$	Температура выгрузки, °С (К)
I	1300—1380 (1573—1653)	4—6	1,12—1,16	3000—6000	200 (473)
II	1170—1300 (1443—1573)	4—6	1,1—1,16	700—2000	200 (473)

при большем сечении — 50—200 К/ч. Время нагрева до окончательной температуры спекания после достижения 1000 °С (1273 К) должно быть не менее часа. При охлаждении должны строго выполняться вакуумные программы (рис. 6.8). Ферриты обжигают обычно в туннельных печах с контролируемой азотно-кислородной средой; реже (прецизионные ферриты) — в вакуумных печах.

6.5. ВЛИЯНИЕ ПРЕДЫСТОРИИ ПОРОШКОВ

Характерной особенностью производства ферритов является применение порошков с различной предысторией — полученных оксидным, солевым или соосажденным методами. Различные исходные компоненты, температурные превращения и условия образования твердых растворов определяют различия их физико-химических и технологических свойств, условия рекристаллизации и поведение материалов на всех стадиях производственного цикла (предварительного синтеза, измельчения, приготовления суспензий, гранулирования, формования и спекания). Предыстория порошка существенно влияет на формирование микроструктуры (размеры и форму зерен, пористость, однородность, распределение ионов по подрешеткам шпинели) и электромагнитные параметры изделий. Независимо от способа получения порошка ферриты должны иметь одинаковые электромагнитные параметры, диапазоны которых регламентированы техническими условиями и стандартами.

Сравнительная характеристика порошков, полученных разными методами, приведена в табл. 6.5. Анализ свойств порошков по табл. 6.5 позволяет сделать вывод, что большей химической активностью обладают материалы, полученные соосаждением. Это наблюдается по ряду показателей: у них самые высокие значения

Таблица 6.5. Физико-химические свойства ферритовых порошков и суспензий

Метод получения	Порошки					Суспензии		
	$\tau_{хнм}$, с	$S_{уд}$, м²/г	$d_{ср}$, мкм	$\alpha=Fe_2O_3$, %	$\sigma_s \cdot 10^{-7}$, Тл·м³/кг	W, %	$\gamma_з$, г/см³	$k=\tau_2/\tau_1$
Оксидный	35	0,72	2	50	9,3	28—33	2,2—2,06	1,07-7,6/7,1
Солевой	43	0,67	2,19	—	17,9	38—41	1,95—1,8	1,17-9,5/8,1
Соосаждения	26	1,07	1,35	37	24,6	25—28	2,4—2,25	1,2-8/6,7

удельной намагниченности (меньше содержание α-Fe_2O_3) и дисперсности, они быстрее растворяются в кислотах. Сильное влияние на технологичность порошков оказывает фаза α-Fe_2O_3. Если $\alpha<30$ %, то прессуемость изделий ухудшается (порошки жесткие). Оптимально содержание α 40—50 %. Электронные фотографии, по которым определялся средний размер частиц $d_{ср}$, показывает, что *явление конгломерации* имеет место во всех порошках, но в разной степени. Наиболее сильно это для оксидных композиций, где размеры конгломератов достигают 50—60 мкм и более, минимально — для соосажденных порошков (10—15 мкм). С такими выводами согласуются и результаты дифференциально-термического анализа. Дериватограммы показали, что экзотермический эффект при $T=560$ °С (833 К), характеризующий окисление шпинели и переход $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$, у осажденных композиций имеет более острый пик, указывая на более быстрое протекание химического превращения Mn. Второй подобный пик, характеризующий *начало шпинелеобразования*, наблюдается при $T=740$ °С с (1013 К) для осажденных порошков и $T=840$ °С (1113 К) — для солевых и оксидных, т. е. в первом случае шпинель начинает образовываться при более низких температурах, материал имеет высокую химическую активность.

Метод получения порошка отражается и на свойствах приготовленных суспензий (табл. 6.5), основным критерием которых выбрана *возможность распыления механическими форсунками* (первая текучесть должна находиться в пределах 7—8 с). Для обеспечения этого показателя для каждого порошка в суспензии требуется своя влажность и разница здесь довольно значительная. Между солевыми и соосажденными порошками она отличается примерно в 1,5 раза. В случае оксидных порошков можно получить суспензии с небольшой влажностью и хорошей стабильностью реологии ($K=1{,}07$), что весьма важно для распылительной сушки. Суспензии солевых порошков для обеспечения распыления требуют большей влажности (37—41 против 28—33 % для оксидных) и стабильность их хуже ($K=1{,}17$). Из соосажденных материалов получают очень плотные суспензии при невысокой влажности (25—28 %), но стабильность их низкая ($K=1{,}2$). При распылительной сушке наиболее технологичны суспензии из оксидных композиций. Их невысокая влажность требует более низких температур сушки, что позволяет увеличивать пластичность пресс-порошков. Для таких суспензий значительно легче подобрать факел распыла правильной формы, что повышает стабильность процесса получения пресс-порошков и выход годного гранулированного продукта. Подбор факела распыла и ведение процесса на основе соосажденных композиций затруднены. Солевые материалы в этом отношении занимают промежуточное положение. На практике для повышения технологичности ферритовых порошков и улучшения электромагнитных параметров изделий часто делают смеси материалов, полученных разными методами, например оксидных и солевых.

Таблица 6.6. Характеристики ферритовых материалов

Метод получения	Пресс-порошки				Прессованные изделия		
	$\gamma_{п/п}$, г/см³	α_1, град	$K_{пл}$	W, %	$\gamma_{пр}$, г/см³	$П$, мкм/с	Механическая прочность, %
Оксидный	1,06	25	0,96	1,1	3	33,8	3
Солевой	1,29	23	0,96	1	3,1	17,9	1,9
Соосаждение	1,7	20	0,95	1,2	3,3	1,3	1

Предыстория материала сказывается на всех характеристиках пресс-порошков (полученных через металлические сита) и отпрессованных заготовок (табл. 6.6). Несмотря на лучшие показатели пресс-порошков, полученных соосаждением, время их гранулирования больше, чем для двух других композиций. Масса порошка с ПВС сильно конгломерируется, быстро подсыхает и с трудом проходит через ячейки сит. Очевидно, это можно связать с высокой *адсорбционной способностью* и *адгезией* порошков. На показатели пресс-порошков и их прессуемость сильное влияние оказывает остаточная влажность, которая может иметь значения 0,5—2 % и более. Поэтому для материалов, указанных в табл. 6.8, она была доведена до минимальной разницы, не превышающей 0,1—0,2 %. Распределение гранул по размерам показано на рис. 6.11.

Лучшими показателями обладают осажденные композиции. У них меньше (до 3 %) пылевидных фракций (<56 мкм), затрудняющих процесс прессования, более округлая форма, высокая насыпная масса, меньший угол естественного откоса, характеризующий сыпучесть, прессованные изделия получаются более плотные, с меньшей пористостью. Несколько ниже эти показатели у солевых композиций и еще хуже — у оксидных. Количество пыльных фракций у оксидных композиций составляет до 7—8 %, солевых — до 10—12 %. Наименьшая насыпная масса (1,06 г/см³) и низкая сыпучесть (α=25°) наблюдаются у оксидных композиций. Данные по пресс-порошкам и прессованным изделиям хорошо согласуются между собой.

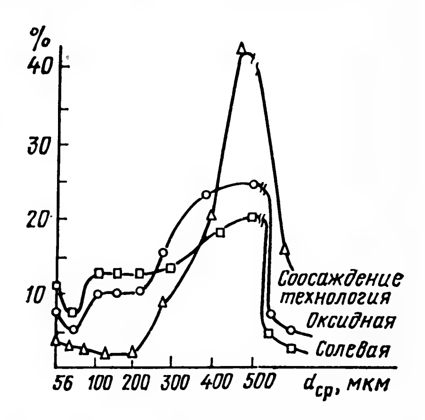


Рис. 6.11. Гранулометрический состав ферритовых пресс-порошков

Свойства пресс-порошков существенно изменяются при получении их методом распылительной сушки. Все показатели улучшаются, но по-разному; лучшими по технологичности становятся оксидные порошки (увеличиваются насыпная масса и сыпучесть по отношению к методу просеивания через сита, улуч-

шается прессуемость). Хорошее сочетание технологических свойств дают смеси оксидных и солевых порошков. Пресс-порошки соосажденных композиций хотя и повышают насыпную массу и сыпучесть, но хорошей стабильностью при прессовании не отличаются, предрасположены к трещинообразованию и заготовки из них менее прочны.

Следует особо указать на большое влияние гранулометрического состава пресс-порошка (независимо от метода его приготовления) на технологичность и свойства изделий. Любой метод обусловливает получение определенной массы пыльных ($\leqslant$50 мкм) фракций. Установлено, что отделение их от общей массы пресс-порошка значительно улучшает прессуемость, повышает плотность и улучшает электромагнитные параметры изделий. Для ферритов, например, это эффективный метод повышения $\mu_н$, снижения tgδ и улучшения термостабильности. Однако отделение пыльных фракций в производственных условиях весьма сложная, хотя и актуальная проблема. Вопрос можно решить с помощью создания специального оборудования.

Определенный вклад вносит предыстория порошков на формирование структуры, свойства и электромагнитные параметры готовых ферритов при спекании по различным режимам (табл. 6.7 и 6.8).

Таблица 6.7. Технологические режимы спекания ферритов 2000НМ

Режим	$T_{сп}$, °C(K)	Цикл толкания, мин	Продолжительность спекания, ч	Содержание O_2 в контрольной точке T=1070 °C (1343 K), %
I	1260 (1533)	23	3,5	0,1
II	1290 (1563)	26	4,25	0,4—0,6
III	1310 (1583)	32	5	0,1

Таблица 6.8. Характеристики фирритов 2000НМ

Показатель		Способ получения: окисный			солевой			соосаждения		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III
$K_{ус}$		1,13	1,14	1,13	1,1	1,12	1,1	1,08	1,08	1,08
$\gamma_{сп}$, г/см^3		4,16	4,21	4,19	3,9	4,21	4	4,18	4,24	4,21
$П$, %		22,4	12,8	11,6	18,3	18,7	19,2	29,7	23,8	27,5
$S_{ср}$, мкм^2		19,2	18,3	35	17,8	18,9	27	16,7	15,9	23
$\mu_н$		1426	1447	1812	1696	1027	2157	1578	1332	1973
tg $\delta/\mu_н \cdot 10^{-6}$	H, А/м: 0,8	7	6	7	4	4	4	4	7	4
	8	20	18	20	14	14	10	10	17	10

Спекание изделий проводилось в туннельных толкательных печах с защитной атмосферой и электрическим нагревом. Варьировались температура, скорость прохождения изделий через зону обжига и газовый режим охлаждения. Нагрев и выдержка проводились в воздушной, охлаждение — в азотно-кислой среде с уменьшающимся парциальным давлением кислорода P_{O_2} по закону $\lg P_{O_2} = A - B/T$. Изделия оценивались: по $K_{ус}$, $\gamma_{сп}$, $S_{ср}$(по микрошлифам), $П$, $\mu_н$ и $\mathrm{tg}\delta/\mu_н$. Анализ приведенных в таблицах результатов хорошо иллюстрирует влияние метода получения порошка на свойства ферритов.

Для соосажденных композиций характерны наименьший (1,08) и стабильный коэффициент усадки, сравнительно однородные кажущаяся плотность (4,18—4.24 г/см³), $S_{ср}=15{,}9—23$ мкм². Однако велика пористость (23,8—29,7 %). По микрошлифам просматривается *коалесценция пор,* очевидно следствие высокой активности порошка. Сравнение электромагнитных параметров изделий, спеченных по разным режимам, показывает неплохую стабильность проницаемости и потерь, а также усадки материала. Для достижения высокой $\mu_н$ требуется высокая температура спекания. Синтез ферритов, полученных осаждением солей и гидроокисей, имеет несколько иную кинетику (см. § 1.2). Изучение фазового состава порошков после соосаждения показывает, что эти продукты *рентгеноаморфны,* но они не являются механической смесью; их состояние является некоторым переходным от простой смеси к химическому соединению. Твердые растворы в этих композициях образуются еще на стадии химической реакции, т. е. до начала спекания. Это создает благоприятные условия для протекания процесса ферритизации, так как позволяет избежать наиболее медленной стадии спекания — диффузии реагирующих компонентов через слой продуктов, как это происходит в оксидной технологии. Температура спекания снижается и образуются ферриты несовершенной структуры с большим количеством дефектов. Для частичного их устранения, повышения однородности состава и структуры положительное влияние может оказать прокаливание ферритов при $T=800—1000$ °С (1073—1273 К), т. е. при температуре начала синтеза твердых растворов из оксидов. Механизм и кинетика образования ферритов из соосажденных порошков исследованы недостаточно. Известны случаи образования ферритов при 400—500 °С (673—773 К), а в автоклавах с давлением 0,1 МПа — при температуре 100 °С (373 К) и даже в процессе старения при комнатной температуре.

Солевые материалы после спекания имеют максимальный разброс плотности структуры (3,9—4,21 г/см³) и $K_{ус}=1{,}1—1{,}12$ и более. Значения $\mu_н$ здесь максимальны, хотя зависят от режима спекания. К достоинствам ферритов из солевых порошков следует отнести минимальные значения и лучшую однородность электромагнитных потерь при разных режимах спекания. Этому способствует хорошая гомогенность химического состава материала. Это можно заметить еще при предварительном обжиге шихты, когда

при невысоких значениях S_0 и химической активности порошок имеет большие значения σ_s (табл. 6.5).

Ферритовые материалы, изготовленные по оксидному методу, отличаются удовлетворительной однородностью свойств, но они весьма чувствительны к режимам спекания и имеют повышенный уровень магнитных потерь. Однако для получения ферритов не требуется высоких температур обжига.

Для всех методов изготовления порошков отдельные режимы спекания изделий обусловливают получение параметров, не соответствующих техническим требованиям. В этом особенность технологии ферритов. На практике широко используют метод аттестации порошков, во время которого экспериментально для каждого случая подбирают режимы спекания изделий, обеспечивающие лучшее сочетание требуемых электромагнитных параметров.

Полученные результаты характеризуют конкретные партии ферритовых порошков и при смене сырья они могут отклоняться в ту или иную сторону, так как между отдельными партиями, изготовленными даже одним способом, есть различия, вызванные колебаниями содержания примесей, физико-химического состояния и технологических режимов изготовления, но принципиальные отличия сохраняют установленные зависимости для каждого метода получения ферритовых порошков.

Глава 7. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КОРПУСОВ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ

7.1. ХАРАКТЕРИСТИКА КОРПУСОВ И МАТЕРИАЛОВ

Чтобы понять требования к корпусам полупроводниковых приборов и интегральных схем (ИС) и задачи технологии их производства, нужно кратко ознакомиться с работой таких приборов, для создания которых используются: Si, Ge, GaAs, InSb, SiC и др. Принцип действия приборов основан на свойствах электронно-дырочных *p-n*-переходов.

Диоды имеют один *p-n*-переход и применяются для выпрямления тока, стабилизации напряжения и тока, детектирования (демодуляции) и т. п. Транзисторы имеют два *p-n*-перехода (*p-n-p* или *n-p-n*). Три *p-n*-перехода — это тиристоры — биполярные полупроводниковые приборы. Полевые транзисторы типа металл-диэлектрик — полупроводник (МДП) предназначен для генерирования и усиления электрических колебаний, мощности, преобразования напряжений и т. д. Современное состояние технологии полупроводников позволяет синтезировать композиции с одинаковыми параметрами кристаллической решетки, но с различной шириной запрещенной зоны. Это позволяет в одном весьма малом объеме полупроводникового монокристалла получать различные гетеропереходы и реализовать сложные электронные схемы.

Полупроводниковые приборы на *p-n*-переходах нашли широкое применение в СВЧ-технике с диапазоном частот 30 МГц — 3000 ГГц, что соответствует диапазону длин волн электромагнитных колебаний $\lambda=10$ м — 0,1 мм. Этот диапазон называют УКВ (ультракороткие волны) и разбивают на более узкие: метровый ($f=30$—3000 МГц, $\lambda=10$—0,1 м), деци-, санти-, милли- и субмиллиметровый ($f=300$—3000 ГГц; $\lambda=1$—0,1 мм). В данной главе будут рассмотрены диэлектрические материалы для сантиметрового диапазона: $f=3$—30 ГГц, $\lambda=10$—1 см.

При работе мощных СВЧ-приборов в полупроводниковых кристаллах имеет место рассеяние мощности, приводящее к нежелательному разогреву прибора. Для обеспечения нормальной работы это тепло должно восприниматься корпусом. Мощность полупроводникового прибора определяется его способностью рассеивать выделяемое при работе тепло.

В корпусах ИС имеется большое число выводов, до 300—400. В процессе работы схемы межэлектродные емкости и индуктивности могут отрицательно влиять на рабочую частоту прибора: чем они меньше, тем выше частота, на которой происходит отдача максимальной мощности. При разработке мощных приборов возникают проблемы значительного рассеяния тепла на оболочке, вывода больших уровней энергии через диэлектрическое окно, создание надежной изоляции при напряжениях 10^2—10^3 кВ. Диэлектрические окно в выходных устройствах электронного прибора предназначено для вывода в волноводный тракт генерируемой внутри прибора электромагнитной энергии. Из-за ограниченного размера выходного устройства плотность энергии в окне резко возрастает, что приводит к увеличению напряжений электромагнитных полей, пробоям, искрению, росту диэлектрических потерь и разогреву окна. Это вызывает тепловые и механические напряжения в окне и месте спая его с металлами и может привести к выходу из строя прибора из-за разрушения окна [4,5].

Корпус выполняет много функций: эффективный отвод и рассеивание тепла, выделяемого при работе микросхемы; электрическая изоляция полупроводниковых кристаллов; герметизация соединений; защита схемы от воздействия окружающей среды и механических повреждений. Корпус должен иметь минимальные индуктивности выводов и межвыводные емкости, быть согласованным по частотным характеристикам с системами, в которых работают СВЧ-схемы. Он должен: обеспечивать удобство монтажа микросхемы, надежность крепления при монтаже в аппаратуре; обладать коррозионной стойкостью; малой массой при высокой прочности и жесткости; быть простым и дешевым в изготовлении; сохранять целостность конструкции в условиях значительной вибрации и ударных ускорений.

Корпуса ИС могут быть стеклянные, металлостеклянные, керамические, металлокерамические, пластмассовые, металлопластмассовые и полимерные. Стекло было традиционным материалом для корпусов, но последнее время преимущественное распростра-

нение получили *керамические материалы*. Преимущества керамики перед стеклом состоят: в уменьшении потерь СВЧ-энергии; повышенной температуростойкости; более жестком и точном креплении микросхем. Керамика имеет слабовыраженную температурную зависимость характеристик до 500—1000 °C (773—1273 K). Для стекол с размягчением 490—700 °C (763—973 K) резко возрастает электропроводность, диэлектрические потери, деформация, уменьшается механическая прочность. Из-за высокой механической прочности в металлокерамических композициях не обязательно совпадение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР). Керамика хорошо паяется.

Температура диссоциации оксидов керамики составляет 1000—1500 °C (1273—1773 K). Они не содержат летучих примесей, поэтому газовыделение керамики определяется *сорбционными способностями* и невелико по сравнению со стеклами. По газопроницаемости керамика как бы сочетает в себе положительные свойства стекла и металла; по отношению к водороду она непроницаема подобно стеклу, по отношению к гелию она непроницаема подобно металлам. Проницаемость газов через керамику мала. Например, через керамику Al_2O_3 лишь при 1500 °C (1773 K) обнаруживается проникновение N и O_2. Ее газопроницаемость при 900 °C (1173 K) на семь порядков меньше, чем у меди, в спаях — на два порядка. Керамика мало подвержена электролизу, по сравнению со стеклами обладает большой радиационной стойкостью. Способность керамики образовывать вакуумно-плотные высокотемпературные соединения с металлами делает ее незаменимой как конструкционный диэлектрик, который применяется в приборостроении более 50 лет. Первоначально керамику применяли для внутриламповых деталей для электрической изоляции и механического крепления арматуры. Дальнейшее развитие керамики связано с решением проблем вывода высоких уровней СВЧ энергии, значительного улучшения теплоотвода в мощных генераторах и усилительных приборах СВЧ.

Вакуумно-плотная керамика (ВПК) удовлетворяет жестким условиям работы мощных СВЧ-приборов [5, 49, 52, 53]. К ней предъявляется целый комплекс требований:

максимальная теплопроводность;

способность образовывать вакуумно-плотные соединения с металлами и их сплавами;

минимальные диэлектрические потери в диапазоне СВЧ (10^9—10^{11} Гц) при температурах до 500—700 °C (773—973 K);

высокая электрическая прочность в различных средах (воздух, вакуум, жидкие диэлектрические среды) при постоянном и переменном напряжении с большой длительностью импульсов;

высокая механическая прочность при нагревах и охлаждениях до отрицательных температур в условиях вибрации;

способность выдерживать большие градиенты температур, местные перегревы, быстрые изменения температур и многократные термические удары;

хорошая химическая стойкость и устойчивость к воздействию различных климатических факторов (влаги, морской воды, тумана, грибковой плесени), а также нейтральность к восстановительным и окислительным газам, радиационная стойкость и устойчивость к плазме;

малые упругость паров и газовыделение при температурах до 1600 °С (1878 К) и давлении до $1,3 \cdot 10^{-7}$ — $1,3 \cdot 10^{-8}$ Па (10^{-9}—10^{-10} мм рт. ст.). Испарение и конденсация материала отрицательно действуют на электропроводность;

низкая газопроницаемость до T=800—1000 °С (1073—1273 К) по отношению к воздуху, гелию, водороду, аргону, кислороду, азоту и др. При этом важна не только незначительная диффузия через вещество, но и очень ограниченное проникновение газов по дефектам структуры и межзеренным границам;

малое водопоглощение — не более 0,02 %.

Кроме того, ВПК должна обладать определенными электрическими параметрами, заданными значениями истинной и кажущейся плотностей, пористостью при отсутствии дефектов (раковин, включений, трещин), механическими, тепловыми, радиационными свойствами. Изготовленные изделия должны сохранять высокую точность размеров при T=600—1000 °С (873—1273 К), а иногда и при 1500—1700 °С (1773—1973 К).

В конструкциях корпусов используются и металлические материалы для выводов, теплоотводов, оснований, крышек и т. п. Металлы должны обладать высокими химическими, механическими и технологическими свойствами, способностью к пайке, сварке, гальваническим покрытиям. Применяют Cu, Al, Ni, Ag, Au и сплавы. Особенно распространены сплавы железа с никелем и кобальтом, которые образуют с рядом мягких и твердых стекол и керамикой надежные спаи.

Вакуумные свойства ВПК определяются газовыделением и газопроницаемостью, которые важны для построения правильного режима обезгаживания во время откачки и прогнозирования поведения вакуумного прибора. Для *газовыделения* существуют три причины: выделение легколетучих примесей, диссоциация оксидов и десорбция поглощенных газов. Применительно к ВПК значение имеет только последняя. Летучих примесей керамика не содержит, но если они и были, то улетучились на предварительном обжиге. Разлагаться с выделением газов могут остатки загрязнений. Оксиды имеют чрезвычайно низкую упругость паров даже при T= =1000 °С (1373 К). Например, Al_2O_3 при 1050 °С (1323 К) $1,3 \cdot 10^{-8}$ Па (10^{-10} мм рт. ст.). Но при эксплуатации и воздействии различных факторов возникают условия более легкой диссоциации. Бомбардировка электронами высоких энергий керамики может служить неиссякаемым источником кислорода при диссоциации. В общем случае газовыделение ВПК не превышает газовыделение из металлов таких, как Cu, Ni. Керамика на основе Al_2O_3 выделяет следующий состав сорбированных газов: 55 % H_2; 40 % (N_2+CO), 3 % CO_2, 2 % H_2O. Образцы перед исследо-

ванием подвергают ультразвуковой очистке в растворе эмульгирующего вещества ОП-10. Газовыделение идет с поверхности и приповерхностного слоя толщиной около 20 мкм. Это выгодно отличает керамику от металлов (Cu), газовыделение у которых происходит из всего объема. Если после химической очистки произвести обжиг деталей и узлов, то газовыделение уменьшится в 1,5—2 раза.

Газопроницаемость — это величина, характеризующая количество газа ($см^3$) при нормальных условиях, проникающее через 1 $см^2$ площади при толщине стенки 1 мм за 1 с при атмосферном давлении газа с наружной (невакуумированной) стороны. Проникновение газов через ВПК, в которой нет сквозных пор и не нарушена структура, связано в основном с диффузией через монолитные структурные элементы — кристаллическую фазу и стеклофазу. Исключение могут составлять материалы, у которых структурные элементы отличаются по ТКЛР, поэтому могут образовываться микротрещины. К аналогичному эффекту приводят структурные превращения кристаллической фазы, например в стеатитовой керамике, протекающие с изменением объема. Современные материалы ВПК не имеют подобных пороков.

В отличие от металлов, через которые газы диффундируют в атомарном состоянии, в керамике идет *молекулярная диффузия,* поэтому газопроницаемость существенно меньше, особенно при малом содержании стеклофазы, так как размеры ячейки кристаллов значительно меньше пустот структурной сетки стекла. В плотной алюмооксидной керамике можно ожидать лишь проникновения He и H, поскольку их молекулы имеют диаметры $1{,}1\cdot10^{-8}$ и $2{,}7\cdot10^{-8}$ см соответственно, что близко к размерам пустот неискаженной решетки Al_2O_3, равным (1,1—2) 10^{-8} см.

Процесс проникновения газов через оболочку складывается из следующих этапов: адсорбция на внешней стенке, растворение, диффузия, десорбция с вакуумной стороны. Наиболее медленный этап — диффузия, скорость которой и определяет газопроницаемость. Газопроницаемость ВПК на несколько порядков меньше, чем металлов, но в публикациях есть расхождения [49]. Определяют газопроницаемость *масс-спектрометрическим методом* (табл. 7.1). Для ВПК с содержанием до 99,8 % Al_2O_3 установлено отсутствие газопроницаемости вплоть до 1500 °С (1773 К). Лишь при 1500—1700 °С (1773—1973 К) отмечена проницаемость O_2, что связано с возможной диффузией его через кристаллы Al_2O_3.

Таблица 7.1. Газопроницаемость газов в алюмооксидной керамике при $T=750$ °С (1023 К)

N	CO	CO_2	H_2	He	Воздуха
11	0,73	7,3	0,73	7,3	11

Механическая прочность керамики почти на два порядка меньше теоретической. Это объясняется поликристалличностью, множеством дефектов в структуре и их усугублением под воздействием окружающей среды, в том числе и влаги. Особенно сильно снижают прочность поверхностные дефекты, поэтому эффективны глазурование, органические пленки и другие покрытия. ВПК на основе Al_2O_3 имеет наибольшую прочность — $\sigma_{изг}=35—40$ кг/мм^2 по сравнению с 12 кг/мм^2 у стеатитовой керамики. Прочность в вакууме при $T=600$ °C (873 К) возрастает на 39%, в воде при нормальной температуре уменьшается на 18%, а при нагреве до 50 °C (327 К) — на 27%.

На *тепловые свойства* алюмооксидной керамики: ТКЛР постоянный до 600—800 °C (873—1073 К), теплоемкость, теплопроводность — сильное влияние оказывает пористость и количество стеклофазы.

Радиационная стойкость под воздействием нейтронного протонного, рентгеновского и γ-излучения Al_2O_3-керамики очень высокая. В условиях облучения тепловыми нейтронами потоком (дозой) $10^{17}—10^{18}$ нейтрон/см^2 при $T=—150$ (423 К) и 300 °C (573 К) все свойства керамики практически не изменяются. При дозе 10^{20} нейтрон/см^2 резко возрастают потери в НЧ-диапазоне из-за увеличения проводимости, но электрическая прочность изменяется незначительно. При больших облучениях из-за структурно-фазовых превращений снижается теплопроводность.

Для корпусов ИС применяются ВПК: сапфир, поликор, корунд, стеатит, форстерит, алюмооксидная керамика ВК-94 (22ХС) и др. При необходимости рассеивать в схемах большую тепловую мощность применяют бериллиевую керамику на основе BeO (брокелит-9, бромелит) или пленочные изоляторы наносят на BeO керамику.

Наибольшее применение нашли одно- и многослойные корпуса из керамических пленок (лент), которые представляют собой эластичные листы, изготовленные *методом литья органического шликера на основе керамики либо металлизационной пасты на полимерные подложки.* В металлокерамическом корпусе эластичный лист может состоять из двух частей — керамической и металлизационной. Пленочные корпуса из керамики имеют свои преимущества и недостатки. Преимущества: возможность получения скрытых между слоями керамики токопроводящих дорожек, вакуум-плотность токовводов, снижение емкостей и индуктивностей; применение группового метода изготовления керамических изоляторов с использованием карт из эластичных листов, что значительно повышает производительность труда; частичное или полное исключение операции шлифовки и др. Недостатки: сложность твердосплавной штамповочной оснастки; необходимость применения шелкографии для металлизации и др.

7.2. ОКСИД АЛЮМИНИЯ

Основа ВПК марки ВК-94 — Al_2O_3, имеет несколько кристаллических модификаций (табл. 7.2). Существуют и другие модификации — γ', δ, ε, θ, k, η, $\varkappa$. Наиболее устойчивой является *α-модификация,* в основе которой лежит решетка гексагонального типа из слоев кислородных ионов с размещенными между ними ионами Al^{3+}. Координационное число для ионов алюминия равно 6; каждый ион O^{2-} окружен четырьмя ионами Al^{3+}.

Таблица 7.2. Минералогическая характеристика полиморфных модификаций Al_2O_3

Модификация	Система	Удельная масса, г/см³	Коэффициент преломления n	Отношение к нагреву
α-глинозем	Гексагональная	3,99	1,768	$T_{пл}=2050$ °C (2323 K)
β-глинозем	—«—	3,3—3,4	1,68	1600 °C→α-Al_2O_3 (1873 K)
γ-глинозем	Кубическая	3,6	1,736	1200 °C →α-Al_2O_3 (1473 K)

β-*модификация* — сложное соединение щелочного типа $Na_2O\cdot(11—12)\ Al_2O_3$ или $K_2O\ (11—12)\ Al_2O_3$; $CaO\cdot 6Al_2O_3$; $BaO\cdot 6Al_2O_3$.

Присутствие щелочей в глиноземе определяет метод его получения — выщелачивание из исходного сырья, а также наличие примесей. Соединение $Na_2O\cdot(11—12)\ Al_2O_3$ — результат взаимодействия основного оксида с едкой щелочью.

Модификация γ имеет кубическую решетку и по свойствам отлична от α-Al_2O_3. При нагреве γ переходит в α-модификацию, причем процесс начинается уже при 800 °C (1073 K), интенсивно протекает при 1200 °C (1473 K) и полностью заканчивается при $T=1350—1400$ °C (1623—1673 K). Превращение происходит с уменьшением объема на 14,3 % и зависит от режимов обжига (рис. 7.1), где Q — доля непрореагировавшего вещества. Косвенный экспресс-анализ полноты структурных превращений можно осуществить с помощью растворимых в воде красителей, например ализарина. Этот метод основан на высокой адсорбционной способности γ-A_2O_3. После промывки порошка в водном растворе красителя и сушки он приобретает розовую окраску. О полноте превращений можно судить по установленным эталонам окраски.

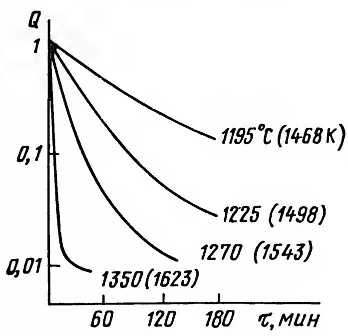


Рис. 7.1. Кинетика фазового перехода γ=—α-Al_2O_3

Оксид Al_2O_3 имеет твердость по Моосу 9 и уступает только алмазу и некоторым карбидам; микротвердость — 3000 кг/мм²; удельное электрическое сопротивление $\rho=10^{16}—10^{18}$, но с повышением температуры до 1000 °C (1273 K) оно снижается до $5\cdot 10^6$ Ом·см и оксид становится полупроводником; $\varepsilon=10—12$; $\mathrm{tg}\delta=(1—2)\cdot 10^{-4}$ при $f=1$ МГц; $E_{пр}=45—60$ кВ/мм. Электрические характеристики становятся выше с увеличением дисперсности порошка, но зависят от коли-

чества α-фазы, стеклофазы и примесей. При спекании в вакууме с повышением температуры с 1700 (1973) до 2000 °С (2273 К) можно увеличить плотность материала с 3,57 до 3,84 г/см^3, а при горячем прессовании с повышением T=1600—1800 °С (1873—2073 К) соответственно γ=3,94—3,98 г/см^3 (практически это теоретическая плотность).

Оксид Al_2O_3 легко растворяется при $pH=4$, однако в интервале pH=5—9 — нерастворим. Травится в кипящей ортофосфорной кислоте.

Получают оксид алюминия из технического глинозема или электроплавленного корунда. За счет большой степени чистоты из корунда марки ГЭВ с содержанием α-Al_2O_3=95 % получают керамику с меньшими диэлектрическими потерями, но стоимость ее выше, к тому же температура спекания больше на 20—50 °С (К). Технический глинозем представляет собой смесь γ-Al_2O_3+$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$+$Al_2O_3 \cdot H_2O$. Это белый порошок марок ГН-1, ГН-2, ГК с частицами размеров 50—70 мкм и содержанием α-Al_2O_3 соответственно 95, 93, 85—93 %. Содержание примесей составляет: SiO_2=0,01—0,15 %, Fe_2O_3=0,04 %, щелочи в пересчете на Na_2O=0,1—0,3 %, потери при прокаливании ≈0,2 %. Схема получения Al_2O_3 представляет собой термическое разложение гидратов и переход $\gamma \to \alpha$. Полученный продукт γ-модификации находится в виде крупных *сферолитов* с высокой пористостью (до 50 %) и удельной поверхностью, большой адсорбционной способностью и поэтому для улучшения технологичности необходима термическая обработка для очистки от щелочей и получения однородного состава α-Al_2O_3, уменьшения количества примесей и стабилизации свойств порошка. Технологический процесс сводится к операциям: смешение с добавками для выщелачивания; предварительный обжиг T=1350—1450 °С (К) для $\gamma \to \alpha$; измельчение частиц до размеров 1—3 мкм; отмывка в HCl от железа; приготовление пресс-порошка, массы или шликера в зависимости от метода формования; изготовление полуфабрикатов с последующей сушкой и удалением пластификатора; утельный (для прочности) и окончательный обжиг (спекание).

Для удаления щелочей (β-фазы) в порошок вводят однопроцентные добавки H_3BO_3; AlF_3; NH_4F. Борная кислота применяется чаще. Она не только способствует улетучиванию щелочей, но и ускоряет превращение $\gamma \to \alpha$. Механизм состоит в образовании и удалении легколетучего соединения $Na_2O \cdot B_2O_3$. Для выщелачивания можно использовать и другие способы: обжиг при 1600 °С (1873 К) в восстановительной среде, гидротермальную очистку. Весьма важно очистить оксид алюминия от примесей железа химическим или магнитным методами. При химической очистке α-Al_2O_3 обрабатывают концентрированной HCl при нагревании. Кислоту добавляют из расчета 5—10 л на 1 т, применяют неоднократную промывку с *декантацией*. Так удается снизить содержание Fe_2O_3 с 0,5—0,8 до 0,05 %. При втором методе очистку производят мощными электромагнитными сепараторами с полем H=250 А/м и выше.

Различают три вида материалов на основе Al_2O_3: Al_2O_3 до 99,5 % — *микролит;* Al_2O_3, спеченный в присутствии жидкой фазы; Al_2O_3+5—40 % металлических компонентов *(керметы)*.

Имеются разновидности Al_2O_3: корунд, сапфир, рубин (с Cr_2O_3), поликор (с MgO), луколакс (прозрачная керамика) и др. Часто в состав массы вводят *минерализаторы,* интенсифицирующие процесс спекания и позволяющие регулировать свойства алюмооксидной керамики. В чистом виде α-Al_2O_3 имеет очень высокую $T_{сп}$=1750 °С (2023 К). Материал плохо металлизируется. Введение

минерализаторов обусловливает образование в структуре стеклофазы, облегчающей получение вакуумплотных слоев.

Влияние добавок на рост кристаллов корунда связано с образованием твердых растворов, так как при введении посторонних ионов изменяется энергетическое состояние (деформация) кристаллической решетки. Все хорошо спекающиеся добавки способны при высоких температурах переходить от большей валентности к меньшей, что связано со значительным увеличением ионного радиуса катиона, образующего твердые растворы внедрения. Увеличение при этом ионных радиусов катионных добавок влечет за собой разрыхление решетки. Для получения спеченного корунда при замедленном росте кристаллов изделия обжигают в среде H_2 при $T=1600—1700$ °С (1873—1983 К), а для удаления закрытых пор — в вакууме 0,013 Па при $T=1800—1900$ °С (2073—2173 К).

Рост зерен при спекании алюмооксидной керамики можно выразить уравнением $D=D_0+k\tau^{1/2}$, где D_0 — начальный размер зерна; τ — время спекания; k — коэффициент.

Рост зерна и удаление пор в керамике — это два противоречивых процесса при синтезе структуры. При обжиге Al_2O_3 с $T=1800$ °С (2073 К) максимально удаляется пористость и растет зерно (рис. 7.2). Однако при этом снижается механическая прочность, кажущаяся плотность, термостойкость и теплопроводность. Так, при увеличении D с 10 до 40 мкм прочность снижается с 60—65 до 40 %. Наиболее благоприятными для роста зерен является температура *рекристаллизации,* которая начинается интенсивно при пористости ниже 10 %, когда спекание в основном закончилось. Порошок не должен содержать крупных частиц, которые, становясь центрами *вторичной рекристаллизации,* приводят к образованию крупных кристаллов с включением пор, нарушающих однородность структуры.

Достижение корундовой керамики — создание *луколакса* — материала, пропускающего свет и позволяющего даже чтение текста. Максимальное просвечивание наблюдается в ИК области $\lambda=4,7$ мкм и при толщине пластины 0,5 мм прозрачность составляет 82—86%. Светопроницаемость — следствие полного отсутствия пор, стеклофазы и примесей. При 3 % пористости проходит 0,01 % света, при 0,3—10 % света. У луколакса светопроходимость достигает 90 %. При $SiO_2=0,1—0,2$ % происходит полная потеря прозрачности. Если размер пор составляет 0,5—0,2 мкм, что соизмеримо с длиной волны света, то последний рассеивается. Увеличение пор при их неизменном общем объеме увеличивает прозрачность материала. На это положительно влияет размер зерен: при увеличении его с 5—10 до 300 мкм прозрачность возрастает с 50 до 80 %. Советские ученые в основу теории и технологии прозрачной керамики положили *учение о процессе удаления пор.* При спекании содержание α-фазы в материале должно быть не менее 99,9 % и оно производится при температурах и выдержках выше обычных. Обязательное условие — получение мелкозернистой структуры до удаления пор, которые в дальнейшем

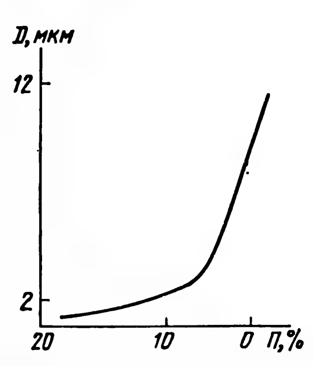


Рис. 7.2. Зависимость размера зерен от пористости Al_2O_3 при спекании

могут быть захвачены кристаллами в процессе их роста, поэтому в начале процесса нужно его замедлить. Для удаления закрытых пор температура должна быть 1800—1900 °С (2073—2173 К) и вакуум 0,013 Па (10^{-4} мм рт. ст.). По другим источникам в материал добавляют MgO и проводят трехкратный обжиг при Т=1600—1700 °С (1873—1973 К) в среде водорода.

Ценность Al_2O_3 заключается в сочетании высокой механической прочности, вакуумных свойств с диэлектрическими характеристиками при высоких частотах и температурах. В РЭА этот материал используют для подложек интегральных и гибридных схем, различных изоляторов, вводов электромагнитной энергии в вакуумные агрегаты, изоляционных оболочек, панелей и каркасов ламп, защитных покрытиях для металлов, футеровок, свечей зажигания и т. п. Al_2O_3 выдерживает любые газовые среды до 1900 °С (2173 К) (кроме HF). Этот оксид широко применяют в технологии РЭМ для футеровки внутренних поверхностей помольного оборудования, что повышает его стойкость до 10 000 ч.

7.3. ВАКУУМНО-ПЛОТНАЯ КЕРАМИКА ВК-94

Алюмооксидная вакуумно-плотная керамика находит широкое применение в качестве материала для корпусов полупроводниковых приборов: ВК100, ВК-98, ВК-95, ВК-94 (ВК — высокоглиноземистая керамика, цифра — содержание процентов корунда α-Al_2O_3). Для рассматриваемых здесь металлокерамических корпусов (МКК) ИС применяют ВК-94, которая широко известна под маркой 22ХС [5, 53]. Ее химический состав: 94,4 % Al_2O_3; 2,35 % MnO; 2,76 % SiO_2; 0,49 % Cr_2O_3. Сумма трех последних компонентов составляет 5,6 % и представляет собой минерализатор, вводимый в керамические материалы. Керамика ВК-94 по своему составу полифазна, кристаллическая фаза и стеклофаза непрерывны. Стеклофаза частично закристаллизована. Свойства этих фаз различны (табл. 7.3).

Назначение минерализатора в составе керамики довольно многофункционально. Как правило, минерализатор представляет собой низкоплавкую *эвтектику,* которая обеспечивает жидкофазное спекание и создает условия для эффективного управления структурой. Вторая фаза, хотя ее и немного, располагается тонким сло-

Таблица 7.3. Характеристики ВК-94 и стеклофазы

Показатель	Условия	ВК-94	Стеклофаза
Плотность, г/см^3	20 °С (293 К)	3,65 (3,75)	3,24
ТКЛР	20—700 °С (293—973 К)	$79 \cdot 10^{-7}$	$54 \cdot 10^{-7}$
Модуль упругости, кг/мм^2	20 °С (293 К)	$3,14 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^4$
Теплопроводность, Дж/см · град	20 °С (293 К)	20—60	$1 \cdot 10^{-3}$
Потери tg δ	$f=10^6$ Гц, $T=20$ °С (293 К)	$6 \cdot 10^{-4}$	$16 \cdot 10^{-4}$
Диэлектрическая проницаемость ε	$f=10^6$ Гц, $T=20$ °С (293 К)	10,3	8,2
Газовыделение, л·Па/см^2	$T=900$ °С (1173 К)	0,6—0,8	17 (H, N, CO, CO_2)

ем на зернах основного вещества, изменяет энергетические характеристики поверхности зерен и обладает хорошими диэлектрическими и вакуумными свойствами, существенно влияет на процессы металлизации, пайки и сварки керамики, хотя полифазность структуры создает определенный градиент внутренних напряжений, так как в обожженных изделиях стеклофаза сжата, а кристаллический каркас растянут. Наиболее существенный эффект действия второй фазы при синтезе ВПК заключается в *торможении рекристаллизационных процессов.* Сегрегируясь тонким слоем на поверхности зерен, вторая фаза, как включение или примесь, замедляет движение границы растущего зерна в соответствии с закономерностью $D_{пр} \approx d/f$, где $D_{пр}$ — предельный размер растущего зерна; d — средний диаметр включения; f — объемная доля включения. Это приводит к более полному удалению пор через пересекающие их границы зерен, уменьшает вероятность захвата поры внутрь кристалла и обеспечивает получение более равномерной по размеру зерна структуры.

В качестве минерализаторов применяют чистые оксиды, соли, разлагающиеся на оксиды, или их смеси, образующие жидкую фазу, обеспечивающую активное спекание в твердой фазе. В состав керамики ВК-94 вводят SiO_2, $MnCO_3$ (разлагается до MnO) и Cr_2O_3. Каждый компонент выполняет свои функции, так, SiO_2 — *стеклообразователь,* способствует обеспечению монолитности структуры в керамике, оказывает большое влияние на активность, определяя вязкость и поверхностное натяжение расплава, растворимость и скорость переноса Al_2O_3, тонкую структуру и свойства кристаллической фазы и стеклофазы.

В смеси $MnO—Cr_2O_3—SiO_2$ минерализатор обеспечивает наибольшую скорость уплотнения в широком диапазоне температур, частично растворяет Al_2O_3. Первые два оксида снижают температуру спекания, так как вводимые компоненты представляют собой эвтектику с $T_{пл}=1160$ °C (1433 K). При добавлении всего лишь 2 % минерализатора с соотношением $MnO : SiO_2 = 1{,}28$ алюмооксидная керамика надежно спекается до ВПК при $T=1600$ °C (1873 K). При соотношении $MnO : SiO_2 > 2{,}5$ из-за быстрого роста кристаллов корунда возможно появление *внутрикристаллической пористости.* Небольшие добавки Cr_2O_3 несколько улучшают спекание, примерно в 3 раза увеличивают стойкость к окислению и уменьшают диэлектрические потери межкорундового вещества. Важным условием является выдерживание химического состава минерализатора и дисперсности Al_2O_3 (<1 мкм). Введение 5,6 % минерализатора обеспечивает в керамике 8—15 % стеклофазы. Данный минерализатор относят к добавкам второго рода, которые создают жидкую фазу, снижают $T_{сп}$, задерживают рекристаллизацию и уменьшают $\mathrm{tg}\delta$. Добавки первого рода способствуют рекристаллизации в твердой фазе, уменьшают $T_{сп}$, но повышают $\mathrm{tg}\delta$.

Приготовление минерализатора часто совмещают с технологическим процессом *стабилизации глинозема* и изготовлением алю-

мооксидного керамического материала заданного состава. Исходные компоненты проходят предварительную подготовку и контроль. Особенно тщательно подготавливают кварцевый песок: его промывают для освобождения от водорастворимых солей, размалывают с последующей магнитной сепарацией загрязнений, содержащих железо. Мокрый помол проводят в шаровых мельницах с соотношением М:Ш:В=1:2:1 в течение 10—12 ч. Полученный шликер процеживают через сетки 0355, обезвоживают в вакууме и сушат при $T=350$ (623) ± 50 °С (К) не менее 12 ч до постоянной массы. Глинозем просеивают, анализируют на содержание основного вещества и влаги и приготавливают шихту заданного состава: $Al_2O_3+(MnCO_3+Cr_2O_3+SiO_2)$.

Шихту размалывают в шаровой мельнице в течение $12\pm 0{,}5$ ч в соотношением М:Ш:В=1:1:1 и затем гранулируют методом распылительной сушки. Далее проводят предварительный обжиг для превращения $\gamma\rightarrow\alpha$-Al_2O_3, но известны работы по применению безобжиговой технологии получения порошков [2]. Обжиг происходит при $T=1480$ $(1753)^{+30}_{-20}$ °С (К) с выдержкой 10 ч. В материале образуются первоначальные твердые растворы и стеклофаза, сокращается объем на 14,3 %, стабилизируется коэффициент усадки шихты. Плотность полученного спека составляет 2,9—3,4 г/см^3. Его размалывают в течение времени не менее суток (иногда до 50—70 ч) при соотношении М:Ш:В=1:2(4):1,5(2). После магнитной сепарации, обезвоживания и выпаривания получают порошок, который прокаливают при 600 (873) ± 20 °С (К) в течение 50—60 мин до $W\leqslant 0{,}05$ % и хранят при $T=60$ (333) ± 5 °С (К) в сушильных шкафах. Если в производстве используется готовый порошок, то перед запуском в производство его дополнительно прокаливают. Важна дисперсность полученного материала. Для ВК-94 $S=(4—7)$ 10^3 см^2/г и размеры частиц в основном не должны превышать 1 мкм (50—70 %), нежелательны частицы более 3 мкм. Этого можно достичь сухим помолом с ПАВ, например с олеиновой кислотой и соотношением П:Ш=1:3—1:4. Если требуется $S=(8—9)\times 10^3$ см^2/г, тогда после сухого помола проводят мокрый. Во избежание загрязнения материала мельницы необходимо изнутри футеровать резиной или твердым сплавом типа ВК, из которого изготавливаются и шары. Такая совмещенная технология получения спека с минерализатором обладает рядом преимуществ: исключается операция подготовки минерализатора, он равномерно распределяется в керамике, улучшаются ее свойства. Но образующаяся стеклофаза может затруднить испарение оксидов щелочных металлов. Присутствие в керамике стеклофазы изменяет механизм и кинетику спекания, что принципиально влияет на свойства изделий.

В производстве алюмооксидной ВПК широкое применение нашла распылительная сушка суспензий. По ходу технологического процесса она может применяться трижды: для обезвоживания суспензий минеральной композиции (Al_2O_3) после мокрого помола, получения гранулированной шихты для предварительного

обжига и для приготовления пластифицированных пресс-порошков в случае применения для формования изделий метода полусухого прессования. Во всех случаях весьма эффективное влияние оказывает введение ПАВ различного функционального назначения и подогрев суспензий. Распыливаемая суспензия обычно имеет $W=40—45$ %, а для минеральных композиций — до 55 % и более. Такие дисперсии обладают низкой технологичностью и не способствуют повышению качественных характеристик получаемых полуфабрикатов. Это выражается в невысокой (1,65—1,7 г/см^3) плотности суспензий, большом корневом угле факела распыла (до 1,04 рад), вызывающем значительное налипание порошка на внутренние поверхности сушильной камеры. Из-за термического удара при сушке нарушается шаровая форма гранул, насыпная масса которых имеет невысокие значения 0,98—1,1 г/см^3. Наибольшую эффективность показывают лимонная и щавелевая кислоты, силиконовые жидкости, сульфитный щелок, карбомид, глицерин в количествах 0,05—0,5 %. В результате их применения получают суспензии с $W=30$ % и менее, пригодные для распыления. При этом угол раскрытия факела сужается и не выходит за пределы 0,56—0,64 рад. Насыпная масса гранулированных продуктов возрастает до 1,15—1,2 г/см^3. Значительно снижается отрицательное действие термического удара, гранулы получаются более правильной формы. В случае пресс-порошков до 10 % увеличивается кажущаяся плотность прессованных изделий.

Особенности спекания керамики ВК-94. Наряду с процессами массопереноса на спекание влияют стягивающее действие расплава, растворение и миграция твердой фазы через жидкость, кристаллизация стеклофазы [49]. Стекло и стекловидная фаза керамики из-за избытка свободной поверхности потенциально всегда предрасположены к кристаллизации. Некоторые тетраэдры SiO_2 и отдельные катионы становятся предзародышевыми группами, хотя кристаллизация не носит массового характера, объем выпадающих кристаллов мал и температура плавления минерализатора заметно не повышается. Жидкая фаза—результат эвтектического плавления в зоне контакта частиц корунда и минерализатора при $T=1300—1350$ °С (1573—1623 К). Объем стеклофазы повышается по мере увеличения $T_{сп}$ из-за растворения Al_2O_3 (1200 °С (1473 К) — 0, 1500 °С (1773 К) — 45 %; 1650 °С (1923 К) — 70 %). При $T=1600—1650$ °С (1873—1923 К) минерализатор полностью насыщается Al_2O_3 и в составе материала возникает около 10 % массы стеклофазы. В объемных долях равновесное соотношение составит соответственно 88 и 12 %.

Жидкая фаза в результате хорошего смачивания быстро распространяется по зернам корунда и под действием поверхностного натяжения создает давление в сотни килопаскалей (десятки атмосфер). В этих условиях происходит ориентация твердых частиц, увеличивается растворимость кристаллической фазы, осуществляется перенос вещества в ненапряженные участки структуры, интенсифицируется усадка и спекание. Мелкая фракция Al_2O_3

растворяется, а крупные зерна служат центрами, на которых кристаллизуется Al_2O_3 из расплава. Средний размер кристаллов достигает 15—20 мкм. Из диаграммы состояния известно, что оксиды Cr и Al образуют непрерывный ряд твердых растворов. С возникновением жидкого контакта Cr начинает активно внедряться в кристаллы, о чем свидетельствует появление у керамики характерного розового цвета. Если между стеклофазой и кристаллической фазой устанавливается равновесная концентрация хрома, то при T=1600—1650 °C (1873—1923 K) состав стеклофазы будет примерно следующим: 32 % SiO_2; 27 % MnO; 41 % Al_2O_3; 0,5 % Cr_2O_3, а кристаллическая фаза корунда будет содержать 0,5 % Cr_2O_3.

Как и в ферритах, в алюмооксидной керамике существенную роль играет полиморфный марганец. Его наличие в жидкой фазе снижает вязкость расплава при пониженной температуре, что облегчает и ускоряет явление смачивания, растворения и переноса Al_2O_3. Превращение $\gamma \to \alpha$-Al_2O_3 значительно интенсифицируется из-за воздействия закиси MnO, причем ее влияние усиливается в присутствии Cr_2O_3. В результате фазовый переход завершается при более низкой температуре 1250 °C (1523 K). Часть Cr_2O_3 взаимодействует с MnO и образует марганцевую шпинель $MnOCr_2O_3$. Параллельно образуется Al—Mn-шпинель $MnOAl_2O_3$. Эти соединения и стекловидный расплав повышают стабильность химического состава керамики, уменьшая летучесть при высоких температурах. Характерно, что все указанные превращения происходят тогда, когда Mn присутствует в виде закиси, т. е. находится в двухвалентном состоянии.

При охлаждении керамики после спекания в стеклофазе могут протекать явления кристаллизации, по объему до 10—15 % (по шлифу). Вероятно, кристаллические продукты из *пересыщенного расплава* стеклофазы выпадают в основном на поверхностях кристаллов корунда, инициирующих начало кристаллизации. Охлаждение влияет на диэлектрические характеристики керамики. Большая скорость при этом может быть причиной повышения $\operatorname{tg}\delta$ и ρ из-за *закалочных напряжений* в стеклофазе. Свойства керамики в значительной степени зависят от температуры спекания. При $T_{сп}$=1500—1560 °C (1773—1833 K) кажущаяся плотность материала составляет γ=3,7 г/см^3, размер зерен корунда 5—8 мкм, содержание стеклофазы пониженное. При $T_{сп}$=1580—1620 °C (1853—1893 K) γ=3,75 г/см^3, содержание корунда около 90 % с зернами 10—20 мкм.

7.4. ЛИТЬЕВЫЕ ШЛИКЕРЫ И ПЛЕНКИ

В состав шликера входят вещества различного функционального назначения: наполнитель, связующее (пленкообразователь), пластификатор, растворитель, ПАВ, улучшающие литейные свойства шликера и характеристики готовой пленки. Для МКК ИС в качестве *наполнителя* используют ВК-94, которая в основном

и определяет электрические параметры корпусов. Растворенный *пленкообразователь* должен придавать отлитой пленке достаточную прочность и эластичность, равномерность плотности и толщины, легкость отделения от подложки после сушки. Полученная пленка должна хорошо прокатываться и спрессовываться в многослойные пакеты. Добавки ПАВ способствуют дезагрегации и рассеянию частиц наполнителя, улучшению гомогенности и стабильности дисперсных систем.

В производстве МКК ИС наибольшее промышленное использование в качестве связующего вещества при образовании пленки нашел поливинилбутираль (ПВБ) — продукт взаимодействия поливинилового спирта и масляного альдегида. Это синтетическая смола (поливинилрезина), высокомолекулярное органическое соединение, представляющее собой поливинилацеталь, который содержит бутиральные, гидроксильные и ацетатные группы и имеет следующую эмпирическую формулу:

$$\begin{array}{cccccccccccccc}
-CH_2- & CH & -CH_2- & CH & -\ldots- & CH_2 & - & CH & -\ldots- & CH_2 & - & CH \\
 & | & & & & | & & & & & & | \\
 & O-OH-O & & & & OCOCH_3 & & & & & & OH \\
 & | & & & & & & & & & & \\
 & CH_2\ CH_2\ CH_3 & & & & & & & & & &
\end{array}$$

Поливинилбутираль относится к *классу полимеризирующихся пластмасс* и обладает хорошей адгезией. Это порошок белого цвета, растворяющийся в этиловом спирте и его смесях с бензином, бензолом, трихлорэтиленом и водой. Для ВК-94 порошок ПВБ смешивают с этиловым спиртом (22 и 78 % соответственно) 6 ч. В шликер ПВБ вводят за несколько часов до слива, так как он увеличивает вязкость и затрудняет удаление пузырьков воздуха. Выпускается несколько марок ПВБ различного назначения. В производстве МКК применяют марки ПШ-1 высшего и первого сортов. Для оценки характеристик ПВБ приняты следующие показатели: массовая доля ацетатных групп в пересчете на сухой продукт (2—3 %), бутиральных групп (45—48 %), влаги (1,5—2 %), золы (0,08 %), коэффициент поглощения света (1,2—1,4) и др. В скобках указаны значения для марки ПШ-1. Водопоглощение ПВБ составляет 1—3 % за 24 ч при 20 °С (293 К), при нагревании до 180—200 °С (453—473 К), разлагается на масляную кислоту, масляный альдегид и другие непредельные углеводороды. Продукты разложения токсичны. Пыль ПВБ вызывает в дыхательных путях пневмокониотический процесс; кроме того, она взрывоопасна с нижним пределом концентрации воспламенения 22,7 г/см^3. Поливинилбутираль выпускается рядом зарубежных фирм под названиями: бутвар (Великобритания, Канада), бутацит (США), любиталь (ФРГ), Реваль В (Франция).

Для повышения технологичности пленкообразователь необходимо дополнительно пластифицировать, для чего в него добавля-

ют дибутилфталат (ДБФ), который представляет собой эфир фталевой кислоты и *n*-бутилового спирта:

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad O \\ \quad\quad\quad /\!/ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} -\text{C}-OCH_2CH_2CH_2CH_3 \\ \\ -\text{C}-OCH_2CH_2CH_2CH_3 \end{array} \\ \quad\quad\quad \backslash\!\backslash \\ \quad\quad\quad O \end{array}$$

Это прозрачная, бесцветная или слегка желтоватая маслянистая жидкость, растворяющаяся в этиловом спирте и ацетоне. Плотность ее 1,045—1,049 г/см³, температура воспламенения 168° (451 К), кислотность не более 0,05 %, содержание влаги не более 0,1 %, остаток в виде сульфатов после прокаливания не более 0,003 %; ДБФ химически не взаимодействует с ПВБ, его пластифицирующее действие проявляется в широком диапазоне температур и сохраняется в полимере на все время его существования; обладает неплохой испаряющейся способностью, открывая малые поры во всем объеме материала, через которые при спекании изделий происходит удаление разлагающихся газов. Без ДБФ отлитая пленка получается ломкая и неэластичная. Смесь ПВБ и ДБФ растворяют в растворе этилового спирта и трихлорэтилена. Пластификатором ПВБ может служить дибутилсебацинат — эфир себациновой кислоты и бутилового спирта, цвет и растворимость которого, как у ДБФ, но он менее летуч и обладает при длительном хранении меньшей проникающей способностью.

В технологии МКК ИС применяют два вида растворителей — этиловый спирт и трихлорэтилен. Этиловый спирт имеет формулу

$$\begin{array}{ccccc} & & \text{H} & \text{H} & \\ & & | & | & \\ \text{H}- & & \text{C}= & \text{C} & -\text{H} \\ & & | & | & \\ & & \text{H} & \text{OH} & \end{array} .$$

Крепость не менее 96,2 градуса. Температуры: кипения — 79 °С (352 К), вспышки — 13 °С (286 К), воспламенения паров на воздухе — 404 °С (677 К). Пределы взрываемости паров в смеси с воздухом 3,6—19 % (объемных). Трихлорэтилен имеет формулу

$$\begin{array}{cccc} \text{Cl}- & \text{C}= & \text{C} & -\text{Cl} \\ & | & | & \\ & \text{H} & \text{C} & \end{array} .$$

Это бесцветная жидкость с характерным запахом, плотностью 1,464 г/см³ и температурой кипения 88—90 °С (361—363 К), растворяется в этиловом спирте и эфире. Скорость испарения — 0,014 г/см²·ч. Это вещество является хорошим растворителем синтетических смол, каучуков и других высокомолекулярных соединений, однако пары трихлорэтилена при 110 °С (383 К) или на свету разлагаются с выделением газообразного фосгена (сильное

отравляющее вещество), предельная допустимая концентрация которого в воздухе — не более 0,5 мг/м³. Пары трихлорэтилена также токсичны, и их предельная концентрация 10 мг/м³.

Из ПАВ больше используют *синтамид-5*. Это пастообразное органическое вещество желтоватого цвета имеет формулу $R—CONHCH_2CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nH$, где $R=C_{10}—C_{16}$, $n=5{,}6$. Содержание золы не более 0,7 %, ксиэтильных групп не менее 42 %, растворяется в этиловом спирте и в виде раствора вводится в шликер. В качестве ПАВ можно применять сульфорицинат алюминия и др.

Большинство применяемых в технологии материалов хотя и отвечают техническим требованиям, но являются токсичными или огнеопасными, поэтому должны быть приняты соответствующие меры безопасности для обслуживающего персонала. Замена этих веществ на менее вредные и пожароопасные, без ухудшения технологичности и свойств пленки является актуальной задачей производства.

Для алюмооксидной керамики известны составы водных шликеров с использованием в качестве пленкообразователя водной дисперсии синтетического каучука (латекса) с добавлением ДБФ (пластификатор), пирофосфата натрия (стабилизатор) и скипидара (пеногаситель). Однако скорость литья пленки из такого шликера весьма низкая и не превышает 0,2—0,5 см/мин из-за малой скорости сушки. Шликеры же на основе указанных выше составов позволяют отливать пленку со скоростью 20—50 см/мин.

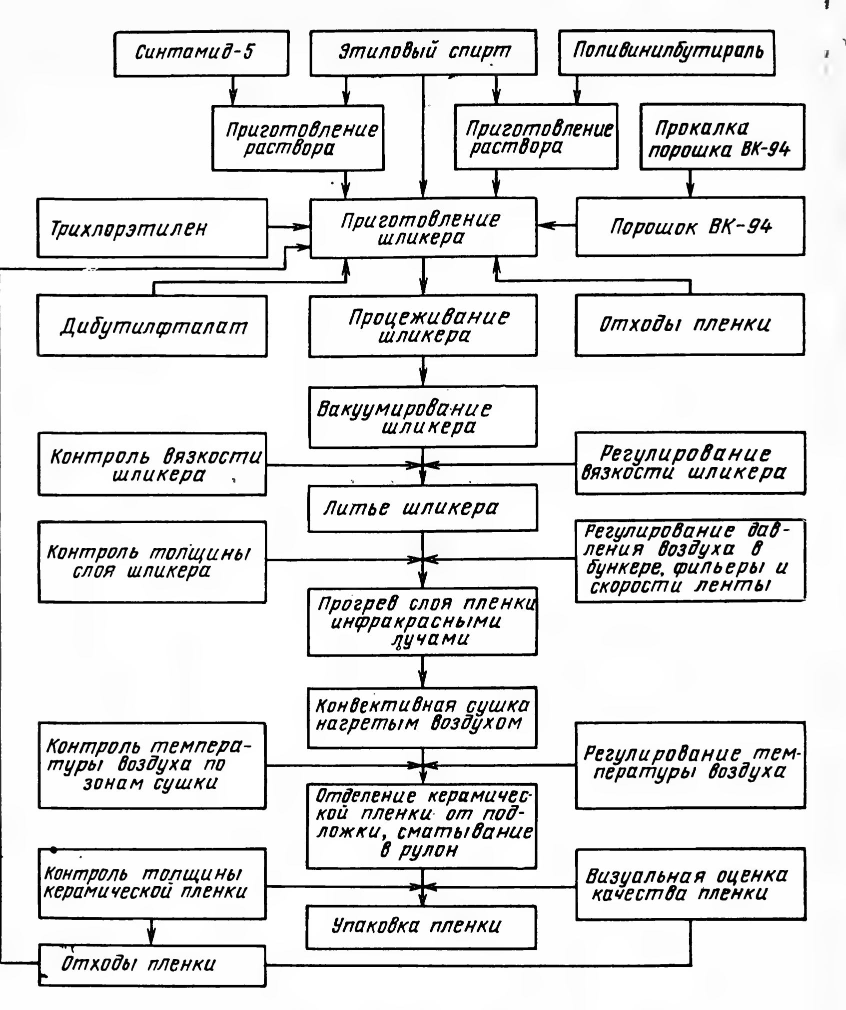
Приготовление литьевого шликера (% мас.) показано на рис. 7.3:

Состав шликера

Наполнитель — порошок ВК-94	61
Раствор ПБВ	9,74
Дибутилфталат	8,04
Синтамид-5	0,16
Трихлорэтилен	21

Синтамид-5 и ПВБ иногда вводят в шликер в виде биндера с составом: ПВБ+этиловый спирт+синтамид-5+трихлорэтилен. Приготовление шликера производят в шаровых мельницах с фарфоровыми или алундовыми шарами диаметром 8—10 мм с соотношением М:Ш=1:(2—4). Порядок загрузки компонентов может быть следующий: порошок, раствор синтамида и трихлорэтилен перемешивают 8—10 ч, затем вливают раствор ПВБ, перемешивают примерно столько же, вводят ДБФ и продолжают смешение еще 16 ч. Для других составов общее время помола может составлять до 50—60 ч. Полученный шликер сливают через латунную или капроновую сетку 0355 в специальную емкость, которая герметично закрывается.

Перед литьем шликер подвергают вакуумированию, которое улучшает технологичность массы: удаляются газовые включения и избыток растворителя, уменьшается вязкость, вакуумированием можно на 1—2 % уменьшить количество связки, повысить плот-



. 7.3. Схема технологического процесса производства пластифицированной керамической пленки

ть отливаемой пленки и уменьшить коэффициент усадки матела. Давление при вакуумировании применяют разное: от 3—1,9) · 10^4 Па до 0,6—0,7 МПа, время — до 1 ч. Выделяющиеиары жидкости улавливают азотными ловушками. Если толщиотливаемой пленки не превышает 150—200 мкм, то вакуумироие шликера необязательно. Вязкость шликера должна быть 6—0,07 Па·с.

Литье пленки осуществляют на специальной установке непревного действия из щелевой фильеры на движущуюся лентуложку, например лавсановую. Схемы литья были рассмотрены 3.5. Толщина отливаемых пленок 0,6—1,5 мм. Образующийся

слой предварительно подогревают и направляют в зону сушки, продуваемую нагретым воздухом сначала до $T=50$ (323) ± 5, а затем $T=60$ (333) ± 10 °С (К). Высушенная пленка отделяется от подложки, сматывается в рулон и хранится до 7 суток, а в герметичной таре — до 3 месяцев.

При производстве пленки образуется значительное количество технологических отходов, обусловленное отклонениями от заданной толщины, образованием трещин и других внешних дефектов. Иногда пленка плохо отделяется от подложки, и это приводит к порывам, гофрированию и т. п. Указанные дефекты не влияют на качество диэлектрического материала, поэтому отходы используются повторно для приготовления шликера и последующего литья пленки. В этом случае состав шликера может быть двух вариантов (% мас.):

Порошок ВК-94	44	35,19
Отходы пленки	20,8	31,77
Синтамид-5	0,115	0,118
Трихлорэтилен	20,5	19,73
Спирт этиловый	2	3,62
Раствор ПВБ	7,4	5,41
Дибутилфталат	5,25	4,162

Сначала загружают в мельницу порошок, синтамид, спирт и трихлорэтилен, перемешивают 1,5 ч, затем — отходы пленки и все остальные компоненты.

На свойства пленки сильное влияние оказывают характеристики шликера, режимы литья и сушки, дисперсность порошка-наполнителя, удельная поверхность которого может находиться в пределах 5000—9000 см^2/г. Увеличение дисперсности дает возможность улучшить качество пленки и повысить стабильность технологического процесса ее изготовления.

В некоторых случаях отлитую пленку для уплотнения в пакетах прокатывают на вальцах, которые должны быть тщательно отшлифованы, захромированы, отполированы и обеспечивать точность зазора $\pm 0{,}001$ мм.

7.5. МЕТАЛЛИЗАЦИЯ КЕРАМИКИ

Металлизационное покрытие наносят на керамику для создания токопроводящего слоя на определенной части детали, к которой присоединяют полупроводниковый кристалл и выводы, соединяющие изделие с корпусом полупроводникового прибора. Методы металлизации: вжигание пасты; испарение и конденсация в вакууме; химическое осаждение металлов и др. Первый способ используют в технологии корпусов ИС. Металлизация может также служить в качестве электродов конденсаторов, витков катушек индуктивностей и промежуточным слоем для соединения керамики с арматурой с помощью пайки. Метализационный слой позволяет получить прочное, вакуум-плотное, герметичное соединение керамических деталей друг с другом или с металлом методом пай-

ки; создает смачивающуюся припоем поверхность. Плохая смачиваемость объясняется совершенно различной структурой поверхностей керамики и металлов. Исключение составляют припои, содержащие Ti или Zr. Прочный металлизационный слой на керамике служит цементирующей промежуточной составляющей между керамикой и металлом. Прочность сцепления возрастает при близости показателей ТКЛР и усадки. При вжигании металлизационных композиций в керамике происходят два взаимоисключающие процесса: спекание металлических зерен между собой; окисление активных компонентов металлизационной пасты и взаимодействие вновь образующихся центров оксидов с оксидами керамики с появлением переходного слоя. Поэтому в пасту вводят чистые металлы, а также активные добавки, взаимодействующие с компонентами керамики и не нарушающие процесс спекания металлических зерен друг с другом. Толщина металлизационного слоя составляет 25—60 мкм, после вжигания — меньше [2, 5, 22].

Способы металлизации керамики: оксидами металлов и порошками тугоплавких металлов. *В первом способе* приготовленную пасту наносят на поверхность керамики и вжигают. Происходит диффузия и взаимодействие составляющих с образованием нового соединения. При нагреве в восстановительной среде внешний слой спеченного оксида восстанавливается до чистого металла. Но если оксиды металлов легко смачиваются чистыми металлами — припоями (Ag, Cu и др.), то восстановления внешнего слоя не требуется.

При втором способе применяют тугоплавкие порошки Mo, W и другие или смеси порошков этих металлов с порошками, имеющими меньшую температуру плавления — Cu, Fe, Mn, а также карбиды тугоплавких и активных металлов. Различают три вида технологий: молибденовую, молибдено-марганцевую и карбидную. *Металлизацию по молибденовой технологии* ведут с добавками Fe. Однако такой слой после спекания плохо смачивается припоем и для исключения этого недостатка на поверхность наносят промежуточный слой Ni. Хорошие результаты дает W-металлизация, но W дорог, дефицитен, поэтому применение ограничено. Плотность покрытия наряду с другими факторами зависит от плотности упаковки и размеров частиц металлов: удельная поверхность их составляет $S_0 \geqslant 5 \cdot 10^3$ см²/г (3—4 мкм). Повышению качества способствует определенный гранулометрический состав порошков в пасте. Предлагаются смеси порошков Mo или W с размерами зерен соответственно 0,7—0,8 и 3,0—3,5 мкм в соотношении Mo:W=1:1. При бóльшей зернистости металлизационный слой получается рыхлый с губчатой структурой и порами из-за малой усадки зерен металла. Это приводит к потере вакуум-плотности соединения. Порошок Mo, выпускаемый промышленностью, имеет $S_0 = (2—3,6)\ 10^3$ см²/г, поэтому его подвергают дополнительному измельчению. Если необходимы размеры частиц ≈ 1 мкм (этого трудно достичь механическим измельчением), то исполь-

зуют химический метод — восстановление молибденовой кислоты. Однако этот метод трудоемкий, дорогой и не получил широкого применения. Использование слишком мелкодисперсного порошка Mo (W) ведет к образованию очень плотного слоя металлизации, который затрудняет выгорание биндера и может вызвать вспучивание и трещины покрытий.

Наибольшее промышленное применение нашла *молибдено-марганцевая технология.* Используют состав пасты 80 % Mo+ +20 % Mn. Для обеспечения хорошего качества металлизации в составе пасты должны быть добавки основной керамики, достаточное количество стекловидной фазы, а также необходима соответствующая газовая среда при обжиге (водород, формиргаз и др.). *Активными добавками* могут служить керамические порошки, стекла, глазури, металлы (Fe, Mn, Si, Mg), оксиды (TiO_2), карбиды, нитриды и бориды Ti, Si, Mo и других металлов. Иногда вводят две и более добавки. Основное назначение добавок — обеспечение прочного соединения керамики с металлами, а также снижение температуры спекания. Дисперсность добавок должна быть высокой. Для ускорения окислительных процессов компонентов (например, Mn), водород, подаваемый в печь, увлажняют до точки росы 30 (303) ± 5 °C (K) в зоне подъема температуры. После прохождения зоны максимальной температуры подают сухой водород с точкой росы—40 °C (313 K) для восстановления Mo.

Для объяснения образования связи между керамикой и металлизационным слоем существуют две теории — химических реакций и миграции стекла. По *теории химических реакций* механизм образования сцепления следующий. Металлический марганец, находящийся в слое, окисляется при нагреве во влажной среде до оксида Mn, который и вступает в реакцию с керамикой (Al_2O_3). В результате при $T > 1000$ °C (1273 K) образуется алюминат марганца $MnAl_2O_4$, который при повышении температуры размягчается. При достижении $T = 1400$ °C (1673 K), при которой начинается заметное спекание частиц Mo, размягченный $MnAl_2O_4$ соединяет металлизационный слой с керамикой. *По теории миграции* решающая роль в образовании связи между металлом и керамикой отводится активной стеклофазе, которая смачивает и скрепляет оба компонента. Кроме того, под действием капиллярных сил она втягивается в поры металлизации на глубину до 100 мкм. Стеклофазу специально вводят в металлизирующий состав (в случае корундовой керамики) или она мигрирует в него из основного состава керамики. Если стеклофазы избыток, то она будет препятствовать хорошему сцеплению и слой может отделиться от керамики.

Металлизация по карбидной технологии состоит в нанесении на керамику смеси порошков монокарбидов Ti, W, Mo, а также карбидов тугоплавких металлов с порошком карбонильного Fe, Ni или Co. Металлизационный слой вжигают в смеси N+H (формиргаз) при температуре на 20—90 °C (K) ниже температуры

окончательного обжига керамики. Для достижения хорошей растекаемости припоя при последующей пайке первый металлический слой покрывают Ni.

Металлизация корундовой керамики и микролита, структура которых содержит малое количество стеклофазы, имеет специфические особенности. При металлизации Mo—Mn и карбидными составами не удается получить прочного сцепления и $\sigma \leqslant 300$—350 кг/см². Введение в состав пасты полевого шпата, фарфорового боя, специальных Al—Si-плавней с $T_{пл}=1200$—1400 °С (1473—1673 К) повышает $\sigma=450$—700 кг/см². Основное условие хорошего сцепления металлического слоя с керамикой — это наличие химических реакций между поверхностью керамики и расплавом и заполнение пор.

Металлизационные пасты состоят из компонентов металлизационного покрытия (табл. 7.4) и биндера, который представляет

Таблица 7.4. Металлизационные компоненты для ВК-94

Компонент	Масса помола, кг	Среда помола	Объем, л	Масса мелющих шаров, кг. Диаметр, мм: 8—12	14—16	τ, ч	$S_0 \cdot 10^3$, см²/г
Mo	1	Ацетон	1	3	3	70—80	5,5—7
W	0,5	—«—	0,5	2	2,5	60—75	6—6,5
Керамический порошок	0,4	—«—	1,4	1,2	1,2	45—60	9—12
Борид Mo	1	—«—	1	3,5	3,5	50—60	5—6
Mn	1	Этиловый спирт	1	3	3	60—75	9—11
Si	1	То же	1	2	2	80—100	12—14
Гидрид титана	0,3	—«—	0,3	0,45	0,45	40—50	9—11

собой раствор смеси органического связующего и пластификатора, обладающий определенной вязкостью и клеящими свойствами. Оба компонента пасты приготавливаются отдельно.

Помол производят в шаровой мельнице, вибромельнице и в валках. Соотношение П:Ж:Ш=1:1:6 — для шаровой мельницы; 1:1:20 — для вибрационной. Шары твердосплавные из материала ВК-6, ВК-8. Зернистость порошка должна быть весьма мелкой, поэтому его осаждают в этиловом спирте. Фракции до 2 мкм должно быть $\geqslant 90$ %, а максимальные зерна не должны превышать 4—5 мкм. Последующая операция — сушка: для Mo, W в ацетоне $T=18$—25 °С (291—298 К), τ — 4 ч; для Mn, Si в спирте $\tau=24$ ч до исчезновения запаха спирта, а затем в сушильном шкафу с открытой дверкой (для недопущения самовозгорания) при $T=80$—90 °С (353—363 К) — 2 ч.

Составы биндеров могут быть очень разнообразны и зависят от метода нанесения пасты на изделие. Пасту наносят кисточкой,

пульверизацией, сеткографией, а также используя литье с уплотнением, металлизационную пленку под давлением. Для первых двух методов неплохим является биндер из смеси раствора коллаксилина (нитроклетчатки) с изоамилацетатом или диэтилоксалатом. При сеткографии используют смесь ланолина, циклогексанола и вазелинового масла. Для остальных методов нанесения паст хорошо зарекомендовал себя состав биндера из поливинилбутираля и дибутилфталата, растворенных в этиловом спирте или смеси изоамилацетата с ацетоном. Хранить биндер необходимо в герметичной таре в прохладном месте, срок хранения 1—1,5 месяца. При изменении вязкости состав не пригоден к работе. Уменьшение вязкости добавлением коллоксилина недопустимо, так как количество сухого остатка превзойдет допустимую норму (2,7%), а избыток коллоксилина в слое металлизации вызывает появление раковин и волосовидных трещин, что нарушает вакуум-плотность металлокерамики.

В качестве растворителя можно применять нитроцеллюлозный лак (раствор нитроклетчатки в моноэтиловом эфире этиленгликоля), спирты, кетоны (органические соединения, содержащие карбонильную группу, связанную с двумя атомами углерода). Нитроклетчатку предварительно промывают в дистиллированной воде, затем в спирте и сушат при 70—80 °С (343—353 К). Раствор готовят из расчета 2,5 г нитроклетчатки на 10 мл амилацетата, в котором происходит набухание 10—15 ч и растворение. После этого тщательно смешивают полученное связующее, которое готовят в количестве на один месяц потребности. При работе с дибутилфталатом необходима вентиляция. Коллоксилин следует хранить порциями по 300 г, залитыми водой или этиловым спиртом в эбонитовой или стеклянной таре [5].

Биндер нужно готовить очень тщательно. Компоненты порциями смешивают, подвергают набуханию, иногда для ускорения — при подогреве до 40 °С (313 К) в водяной бане, контролируют вязкость, сухой остаток при 100 (273) ± 5 °С (К). Хранят в полиэтиленовой таре в закрытом металлическом шкафу с вытяжкой не более 1 месяца.

Приготовление пасты заключается в смешении порошков металлов и добавки с биндером (рис. 7.4): для молибденовой технологии и необожженных деталей 75—80 % Mo+20—25 % ВК-94+ +биндер; для обожженных деталей Mo с добавками Mn, Si, Mo_2O_5, Y_2O_3+ВК-94+биндер в тех же соотношениях.

Для Mn—Mo-металлизации состав пасты следующий (% мас.): 55 % Mo+17,5 % Mn+23 % MoO_3+4,5 % порошкового стекла+ +смесь связующего — 20 мл и амилацетата — 22,5 мл из расчета на 100 г шихты. Пасту приготавливают в шаровых или вибрационных мельницах с твердосплавными шарами 24—36 ч. Выгрузку осуществляют через сита и контролируют вязкость. Если паста используется для сеткографии, то проводят контроль: каплю 0,15 г помещают между двумя стеклянными пластинами и сдавливают усилием 250 г в течение 15 мин. Признак годности —

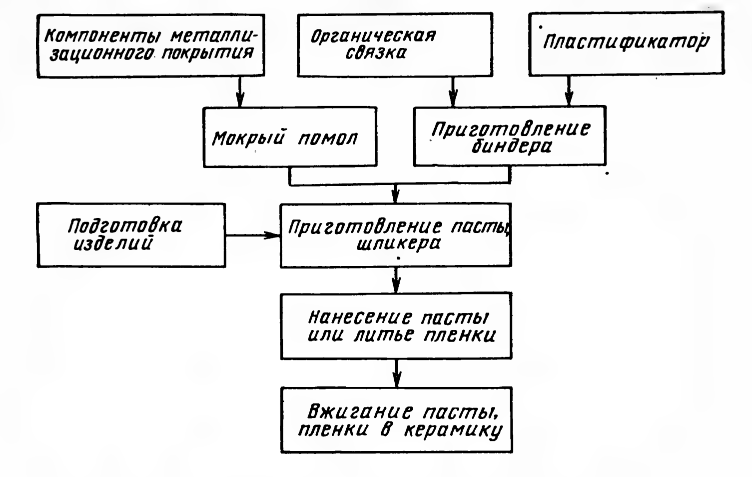


Рис. 7.4. Схема технологического процесса приготовления металлизационной пасты

пятно ∅18—22 мм. Пасту готовят из расчета на 5 дней и хранят в стеклянных банках с притертыми крышками.

Подготовка изделия к металлизации — проверяют на наличие пор, трещин и других дефектов, например 0,2 %-ным раствором эозина калия (кислотный краситель красного цвета). У плотноспекшейся керамики окраска эозина смывается полностью, в то время как в местах дефектов она остается. Керамические детали перед нанесением пасты промывают с мылом в проточной воде, затем кипятят в 2 %-ном содовом растворе, моют в дистиллированной воде, затем в ацетоне и сушат. Если детали подвергались механической обработке (шлифовке и др.), то перед вжиганием их прокаливают для снятия внутренних напряжений. Пасту наносят на обожженные и необожженные изделия. Применение того или иного метода диктуется условиями производства.

Методом сеткографии (трафаретной печати) можно наносить пасту на обожженные и необожженные изделия. *Сеткотрафарет* — это тонкий эластичный лист с окнами, формы и размеры которых соответствуют топологии металлизации, он же является и носителем пасты, которая заполняет отверстие в сеткотрафарете под действием гидравлического давления, возникающего при движении ракеля. Он гонит перед собой волну пасты. Сеткотрафарет изготавливают из нержавеющей стали (бериллия, бронзы) или синтетического материала (шелка), натянутых на алюминиевую рамку. Для нанесения несложных рисунков на шлифованные поверхности деталей использует тепловой контактный пленочный метод, основанный на том, что нагретые керамические изделия несколько секунд контактируют под давлением с металлизационной пленкой, предварительно отлитой на пластмассовую подложку. После отделения последней пленка прочно сцепляется с керамикой, но перед вжиганием металлизированные изделия следует

просушить при $T \geqslant 125$ °C (398 K), $\tau = 30$ мин. Кроме сеткотрафаретов, в производстве многослойных керамических изделий широко применяют маски (трафареты) из фольги, которые обычно применяют при металлизации керамики методом пульверизации.

Слой металлизации до вжигания контролируется по толщине с помощью микроскопа, бетатолщиномера (регистрация обратного рассеяния γ-излучения радиоактивного таллия), игольчатого толщиномера и др. При визуальном осмотре проверяют слой металлизации на отсутствие трещин, вздутий, расслоений, затеканий, включений, неровностей более 0,1 мм и т. п. Вжигание пасты производят при $T = 1200$—1450 °C (1473—1723 K) в среде формир-газа. Иногда пасту наносят дважды с обязательным вжиганием каждого слоя. Для лучшего смачивания при пайке металлическое покрытие усиливают слоем Cu, Ni, Fe и другими металлами. Эти слои получают вжиганием или гальваническим покрытием.

Металлизационную пленку изготавливают так же, как и керамическую, т. е. разливом на полимерную подложку. После нанесения металлизационной пленки на сырую керамическую ленту их совместно уплотняют. Для литья целесообразно применять биндер на основе ПВБ, подобно связке, используемой для изготовления керамических лент и пленок. Если металлизацию нужно нанести на спеченную керамику, нагретую до 250—300 °C (523—573 K), то применяют биндер на основе раствора бутилметакрилата в ДБФ и др. Толщина слоя $\delta = 50$—100 мкм. Рулоны изготовленной металлизационной пленки хранят в эксикаторах. Деформированные места вырезают. Перед применением контролируют плотность пленки на каждом метре длины.

7.6. ПРОМЫШЛЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ МКК ИС

Технологический процесс изготовления МКК ИС—очень длительный и трудоемкий. Условно в нем можно выделить пять групп технологических операций (рис. 7.5):

получение порошка ВК-94 — приготовление α-Al_2O_3, минерализатора, их предварительный обжиг и помол;

изготовление пластифицированной пленки — приготовление шликера и литье керамической пленки, приготовление металлизационной пасты;

получение плат — вырубка карт, нанесение металлизации, прессование монолита и вырубка плат;

обжиг плат — спекание керамики с одновременным вжиганием металлизации, формирование структуры корпуса, сборка, пайка оснований;

гальванические покрытия.

Первая и вторая группа операций, а также вопросы металлизации и спекания, составляющие основу керамической технологии процесса изготовления МКК ИС, подробно рассмотрены в предыдущих параграфах.

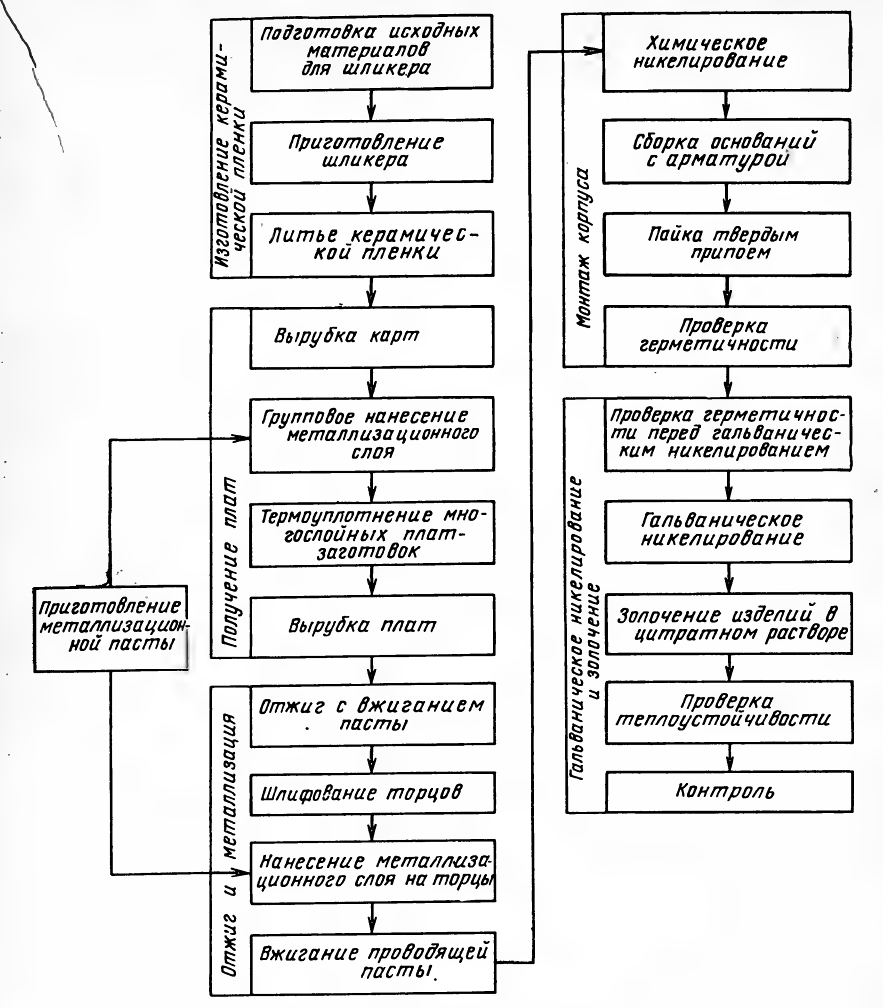


Рис. 7.5. Схема технологического процесса производства МКК ИС

Керамическая пленка разрезается на полосы и разбраковывается по толщине и внешнему виду. На заготовках не должно быть трещин, включений, вмятин, пузырей, загрязнений поверхности. Из полос на механических прессах в специальных штампах вырубают карты (заготовки, окна, фиксирующие отверстия) с размерами 45×45; 75×75 мм и др. Необходимо учитывать усадку материала на обжиге. Карты хранят в эксикаторах или герметичных шкафах. На заготовки наносят металлизационный слой проводниковой пасты определенной топологии. Затем карты с металлизацией послойно собирают в пакеты, состоящие, например, из четырех листов, подвергают термоуплотнению в металлических формах, в результате чего пакет замоноличивается. Получают не-

спеченный многослойный изолятор с металлизационными дорожками между слоями керамики. Операция проводится на гидравлических прессах с регулируемыми давлением и температурой; прессы оснащены реле времени. Между керамикой и металлическими частями пресса иногда прокладывают кальку или конденсаторную бумагу. Режимы замоноличивания: $P_{уд}=7{,}0$—8,5 МПа, $T=60$—85 °С (333—358 Кэ), $\tau=5$—15 мин. На четырехслойной плате-заготовке вырубают сначала ограничительные прорези и технологические пазы, а затем заготовки корпусов, которые подвергают зачистке, разбраковке и укладывают на обжиг.

Обжигают корпуса в электрических печах непрерывного действия при температурах 1540 (1813) ±20 °С (К) в азотно-водородной среде (формиргазе) с соотношением N:H=2:1 — 4:1. В материале происходит одновременное спекание вакуумно-плотной керамики и вжигание металлизационной пасты, т. е. синтез металлизационного покрытия с ВПК. Этот процесс можно условно разделить на шесть этапов. В интервале температур 20—500 °С (293—773 К) происходит выгорание органических веществ в среде увлажненного формиргаза. Скорость подъема температуры не должна превышать 80—100 °С (К)/ч, так как разложение и выгорание органики разрыхляет структуру металлизации, что приводит к дефектам. При 500—1000 °С (773—1273 К) окисляются металлические компоненты пасты, поэтому среда должна быть слабо окислительной. В области температур 1100—1540 °С (1373—1613 К) происходят реакции взаимодействия компонентов пасты с керамикой, образуется стеклофаза металлизационного слоя и основной керамики, происходит интенсивное спекание металлических частиц в среде формиргаза. При температуре изотермической выдержки имеет место наиболее интенсивное спекание и образование переходного слоя. При охлаждении до температуры 1000 °С (1273 К) кристаллизуется переходный слой и межзеренная стеклофаза, закрепляется металлизационный слой на керамике. Здесь также нужен увлажненный формиргаз, так как окисление металлов способствует более прочному соединению их с кристаллизующимся межзеренным веществом. На заключительной стадии охлаждения при $T=1000$—150 °С (1273—423 К) происходит восстановление поверхностных оксидных слоев металлизационного покрытия. Восстановительная среда не должна содержать паров воды. Если влажность газовой смеси на входе в печь должна поддерживаться в пределах 20—30 °С (293—303 К) по точке росы, то начиная с $T=800$—1000 °С (1073—1273 К) (ниже зоны максимальной температуры) делается отвод увлажненных газов и ввод противотоком (со стороны выхода деталей) сухого водорода с влажностью по точке росы не более —40 °С (313 К).

После обжига керамика должна иметь цвет от светло-розового до темно-лилового; цвет металлизационного покрытия — от светло-серого до темно-серого. Если керамика выглядит шероховатой и пористой, то температура обжига была недостаточной. На

обжиге могут быть различные виды брака: деформация деталей, припекание, остекловывание поверхности, заклинивание в подложке и др. Они, как правило, являются следствием завышенной температуры обжига. Следует обращать внимание на состояние свода муфеля в зоне охлаждения печи, где могут конденсироваться легколетучие компоненты обжигаемой керамики, которые могут служить причиной загрязнения и остекловывания поверхности керамических изделий. Основными свойствами металлизованного покрытия являются прочность сцепления, вакуумная плотность, хорошая смачиваемость жидким припоем при пайке, иначе образуется хрупкое соединение. Некоторая разница в температурных коэффициентах теплового расширения керамики и металлизационного слоя создает длительные термические напряжения, приводящие к короблению и ослаблению сцепления.

Условия работы ММК ИС требуют определенных значений плоскостности, плоскопараллельности и шероховатости поверхности керамического изолятора. Например, плоскостность задается не хуже 0,02—0,03 мм, а после обжига деталей она достигает 0,08 мм, что обусловливает введение в технологию операции шлифовки. В зависимости от формы и вида изделий она может быть плоской, круглой, бесцентровой с использованием инструмента из синтетических алмазов или карбида кремния. Шлифуют в основном торцевые поверхности, к обработке наружных поверхностей прибегают довольно редко.

Отшлифованные платы некоторых конструктивных исполнений после промывки и разбраковки подвергают металлизации по торцам и вжиганию при $T=1370$ (1643) ± 20 °С (К) в азотно-водородной атмосфере. Затем детали обезжиривают, декапируют, металлизированные поверхности активируют и подвергают химическому никелированию, которое необходимо для создания условий для пайки дна, выводов и ободка.

Перед гальваническим никелированием изделия взвешивают, подвергают химическому обезжириванию и декапированию. Толщину покрытия определяют взвешиванием. Гальванический никель служит подслоем для золочения. Затем изделия поступают на участок золочения, где их вновь подвергают обезжириванию, декапированию и наносят золотое покрытие, толщину которого, но с большей точностью, также определяют по привесу. После разбраковки корпуса проверяют на теплоустойчивость при температурах 220—450 °С (493—723 К), при этом не должен меняться внешний вид изделий. Затем корпуса подвергают контролю и упаковывают.

Контроль внешнего вида полуфабрикатов на различных операциях производится между литьем пленки и вырубкой карт, вырубкой плат и их обжигом, после вжигания пасты. Между пайкой и контролем герметичности проверяют прочность отрыва оснований от металлизационного слоя. Проверку герметичности иногда производят перед никелированием.

В последнее время в электронной промышленности разработано новое перспективное направление построение РЭА на базе *многослойных керамических плат* (МКП) и *интегральных схем в керамических микрокорпусах* (МК), обеспечивающее высокие технико-экономические показатели производства аппаратуры [54]. МКП — это изделие на основе керамики, состоящее из чередующихся проводниковых и изоляционных слоев. В основу классификации МКП наряду с конструктивными положены и технологические признаки:

платы с раздельным спеканием печатных слоев (МКП — РС ПС), у которых проводящие и изоляционные слои раздельно наносят и вжигают на общую заготовку из обожженной керамики;

платы с одновременным спеканием керамических слоев (МКП — ОС КС), у которых проводящие слои наносят на отдельные заготовки из пластифицированной керамики и затем одновременно спекают;

платы с одновременным спеканием печатных слоев (МК — ОС ПС), у которых проводящие и изоляционные слои последовательно наносят на общую заготовку из пластифицированной керамики и затем одновременно спекают.

В зависимости от способа монтажа в РЭА МКП могут быть с контактными площадками для монтажа гибкими проводниками, шлейфами или различными выводами.

Микрокорпуса — это разновидность корпусов ИС, в которых для уменьшения габаритных размеров и массы выводы и выводные площадки располагают по четырем сторонам *(периферийные МК)* или по всей нижней поверхности *(матричные МК)*.

Технология МКП во многом аналогична процессам изготовления МКК ИС и толстопленочных гибридных ИС. Разница обусловливается видом МКП. При производстве МКП — РС ПС на плату-заготовку из обожженной керамики способом трафаретной печати наносят проводящий слой 7—10 мкм и вжигают его. Затем тем же способом наносят изоляционный слой 50—60 мкм специальной диэлектрической пасты. В изоляционном слое оставляют открытые участки — колодцы, которые заполняют через сетчатый трафарет проводящей пастой и вжигают, образуя межслойные переходы. Изоляционный слой формируют за несколько нанесений — вжиганий. Последовательно выполняют 6—8 (до 10) проводящих слоев. Важным технологическим преимуществом при такой схеме изготовления МКП является отсутствие усадки керамической основы при вжиганиях, проводящих и диэлектрических слоев. Это создает условия для надежного контактирования при автоматическом контроле электрических параметров и для обеспечения автоматизированного монтажа ИС на плату.

По параллельной технологической схеме изготавливаются МКП — СО КС, основа которой — литье из шликера керамической пластифицированной пленки 0,2 мм, изготовление заготовок слоев, штамповка проходных отверстий в слоях для межслойных переходов, металлизация слоев через сетчатый трафарет в соот-

ветствии с топологией, заполнение отверстий проводниковой пастой, сборка и прессование слоев в монолит, обрезка монолита и спекание.

При производстве МКП — ОС ПС на монолитную подложку из пластифицированной керамики последовательно наносят проводящие и диэлектрические слои с подсушкой каждого из них, а затем одновременно спекают.

Глава 8. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ТЕРМОРЕЗИСТОРЫ И ФЕРРИТЫ С ППГ

8.1. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТЕРМОРЕЗИСТОРОВ

Отличительная особенность полупроводниковых резисторов, применяемых в различных устройствах для температурной компенсации — нелинейная зависимость электрического сопротивления материала от температуры окружающей среды. Это обусловило широкое применение их в регулирующей, следящей, автоматической и другой электронной аппаратуре [2—4,55].

По своему химическому составу эти материалы — оксидные системы — состоят из оксидов Mn, Cu, Ni, Co, Mg, Ti и др. В качестве исходных компонентов используют чистые оксиды и гидраты, нитраты, а также более сложные химические соединения. Например, оксид меди в шихту могут вводить в виде основной азотно-кислой меди $Cu(NO_3)_2 \cdot 3CuO \cdot 3H_2O$.

Технологический процесс получения терморезистивных порошков и его аппаратурное оформление — типичный пример керамической технологии — аналогичен технологии ферритов. Разные методы получения (технология оксидная и соосаждения) определяют различные свойства порошков и их поведение в процессе переработки и приводят к определенным особенностям отдельных операций технологического процесса. В дальнейшем эта разница должна нивелироваться, так как независимо от предыстории материала изделия должны обладать одинаковыми электрическими параметрами, регламентированными технической документацией.

Электронно-микроскопические снимки порошков системы Cu—Mn марки ММП-15 показывают, что *оксидные композиции* представляют собой в основном довольно крупные (до нескольких десятков микрометров) и плотные конгломераты из частиц с округлой и плохо развитой формой. *Соосажденные порошки* имеют бóльшую дисперсность (S_0=2,04 м^2/г по сравнению 1,62 м^3/г для оксидных), частицы склонны к огранке, конгломераты тоже имеют место, но они рыхлые. Изучение химической активности порошков, обожженных при разных температурах, показало, что в ходе кривых наблюдаются принципиальные расхождения (рис. 8.1). Пробы оксидных материалов (кривая *1*) растворяются быстрее, а при T=950 °С (1223 K) время их растворения становится в 2—3 раза меньше, чем T=700—750 °С (973—1023 K). Для шихт, полученных методом соосаждения (кривая *2*), это время непрерывно возрастает и при T=950 °С (1223 K) увеличивается почти на порядок. Предыстория материала здесь играет решающую роль.

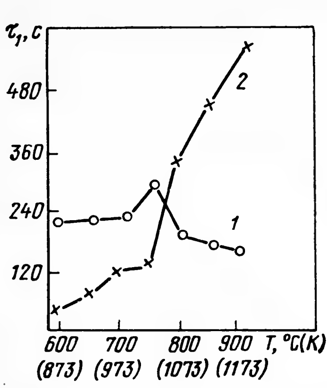


Рис. 8.1. Зависимость химической активности терморезистивных порошков от температуры предварительного обжига шихты

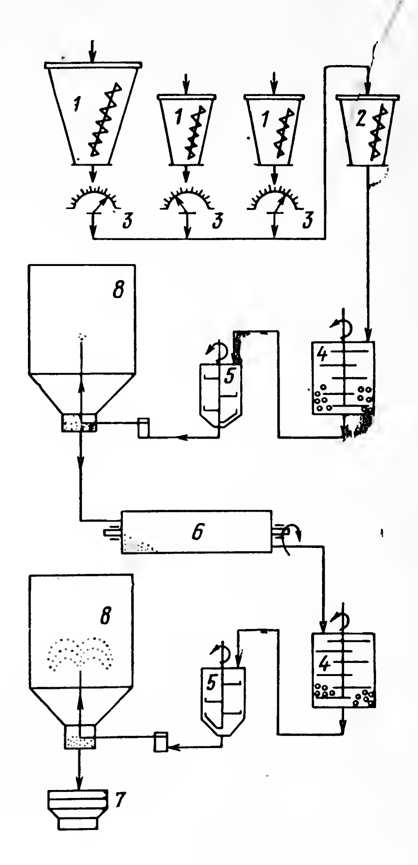


Рис. 8.2. Структурная схема технологического процесса получения синтезированных порошков системы Cu—Mn

Образование твердых растворов при соосаждении оксидов Cu и Mn начинается еще на стадии химического взаимодействия исходных компонентов. С увеличением температуры обжига наблюдается дальнейшее упорядочение структуры, снижающее активность материала. В случае оксидных порошков структурно-фазовые превращения начинаются и протекают непосредственно с увеличением температуры. Это связано с разупорядочением структуры при переходе ее от смеси оксидов к твердым растворам вплоть до начала интенсивного спекания.

Дифференциально-термический анализ шихты обнаруживает очень сложные превращения при нагревании материалов. На дериватограммах имеется три экзотермических эффекта и один эндотермический. Первый пик при 200 °С (473 К) сопровождается потерей массы и связан, видимо, с разложением содержащейся в небольшом количестве гидроокиси Mn и образованием оксидов высшей валентности. Второй экзотермический эффект при 400 °С (673 К) выражен слабо и свидетельствует о начале процесса разложения оксидов Mn и образовании твердых растворов. Третий пик, при 650 °С (923 К), сопровождающийся увеличением массы, можно объяснить переходом Mn_3O_4 в Mn_2O_3. Эндотермический эффект при 950 °С (1223 К) указывает на фазовый переход $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ и образование тетрагональной $CuMn_2O_4$, а также креднерита

$CuMn_2O_5$, т. е. начинается спекание материала. Сложный характер структурных изменений объясняется наложением двух одновременно протекающих процессов:

полиморфных превращений оксидов марганца по схеме

$$Mn_2O \rightleftarrows Mn_2O_3 \rightleftarrows Mn_3O_4 \rightleftarrows MnO;$$

упорядочением структуры с 400 °С (673 К) с образованием кубической шпинели $CuMn_2O_4$, твердых растворов оксидов Cu в Mn_2O_3 и других соединений.

Превращения имеют место в оксидных и соосажденных композициях, но температурные интервалы их смещены (не одинаковы), хотя в конечном счете к моменту спекания и упорядочения структуры дериватограммы выравниваются.

Технология получения синтезированных порошков терморезисторов системы Cu—Mn показана на рис. 8.2, где *1* — усреднители исходных компонентов; *3* — весы; *2* — смеситель шихты; *4* — атритторы; *5* — механическая мешалка для суспензии; *6* — вращающаяся печь; *7* — сборник пресс-порошков; *8* — СГУ. Применение планетарно-шнековых смесителей здесь становится не всегда рациональным из-за большой гигроскопичности и повышенных адгезионных свойств некоторых исходных компонентов. Это вызывает налипание материала на внутренние поверхности смесительных камер, осложняет их эксплуатацию и нарушает гомогенность смеси. Предварительное смешение целесообразно совместить с приготовлением суспензий и проводить в винипластовых реакторах с механическими мешалками.

Для помола суспензии применяют атриттор непрерывного действия, для гранулирования шихты — сушильно-грануляционную установку, а обжиг шихты — во вращающихся печах (используют также камерные печи). Однако в первом случае время обжига порошка может быть снижено в два и более раза. Помол синтезированной шихты производят в шаровых мельницах. Полученный порошок прессуют, предварительно гранулируя, или используют для приготовления паст для последующего формования изделий методом экструзии.

Распылительная сушка в общей технологической схеме применяется дважды—для гранулирования шихт исходных компонентов под предварительный обжиг и для приготовления пластифицированных пресс-порошков. Оборудование, технологические режимы и их влияние на свойства огранулированных продуктов принципиально не отличаются от описанных для Mn—Zn-ферритов (см. гл. 6, § 1.4). При изготовлении порошков терморезисторов и выборе СГУ целесообразно брать соотношение $H/D=2{,}5—3$, чтобы осуществить прямоточный вариант распыления. Это стабилизирует работу распылительных сушилок, резко уменьшает налипание порошка внутри камеры (в основном налипание будет на конической части), снижает действие термического удара на гранулах при их образовании и повышает технологичность пресс-порошков при последующем формовании изделий.

Применение комплекса ПАВ (глицерин, сульфитный щелок, лимонная кислота, октиловый спирт и др.) позволяет снизить влажность суспензий с 45—50 до 28—32 % и увеличить насыпную массу гранул на 10—15 %. Сравнение показателей материалов марки МКМП, полученных с использованием технологии просеивания и распылительной сушки, показывает, что количество пыльных фракций гранул (<50 мкм) соответственно составляет 21,9 и 0,6 %, а основных фракций (50—315 мкм) — 61,5 и 96,7 %; кажущаяся плотность прессовок 2,76 и 2,65 г/см³, а спеченных изделий 4,38 и 5,23 г/см³. Характерной особенностью

порошков терморезисторов является большое значение $K_{ус}$, достигающего 1,28. При использовании распылительной сушки этот показатель может быть снижен до 1,21—1,23, что существенно уменьшает трещинообразование изделий при спекании, повышает процент выхода годной продукции и позволяет выдерживать более жесткие допуски на геометрические размеры деталей.

Одним из спорных и малоизученных вопросов в технологии терморезисторов является *предварительный синтез шихты.* Существуют противоречивые мнения по режимам этого процесса. Медно-марганцевые системы материалов очень чувствительны к режимам термической обработки, от которых в значительной мере зависят структурно-фазовый состав и электрические свойства готовых изделий. Варьирование режимами является эффективным методом управления параметрами терморезисторов. На практике предварительный синтез проводят обычно при $T=600$ °C (873 K) в течение 4 ч (для камерной печи), хотя убедительные теоретические и экспериментальные обоснования по этому поводу отсутствуют.

Изучалось влияние температуры предварительного обжига шихты марки ММП-15 в интервале 600—900 °C (873—1173 K) через 50 °C (K) на технологические показатели полуфабрикатов и свойства изготовленных терморезисторов. Окончательное спекание изделий проводили во всех случаях при $T=1030$—1050 °C (1303—1323 K), принятой в производстве. Обнаружена периодическая зависимость от температуры обжига шихты свойств суспензий, пресс-порошков, сырых и спеченных изделий, их структуры, плотности, пористости электрического сопротивления и брака. Наиболее благоприятными с точки зрения технологичности материалов на всех операциях являются температуры 600 (873), 800 (1073) и 900 °C (1173 K). Принципиальное влияние оказывают эти температуры на структурно-фазовый состав материала (табл. 8.1).

На фотографиях микроструктур образцов, изготовленных из порошков с температурой синтеза 600 (873), 800 (1073) и 900 °C (1173 K), отчетливо наблюдается игольчатая структура твердого раствора $CuMn_2O_4$ в Mn_3O_4 на фоне фазы $CuMn_2O_4$. Образцы из шихт, синтезированных при температурах 650—770 (928—1043) и 830—870 °C (1103—1143 K), характеризуются рыхлой структурой с формой зерен, приближающейся к равноосной, среди которых наблюдается небольшое количество коротких игольчатых кристаллов шпинели в Mn_3O_4. Соотношение фаз, очевидно, определяет электропроводность материала

Таблица 8.1. Качественный рентгено-фазовый анализ синтезированной шихты и спеченных терморезисторов марки ММП-15

Температура, °C (K)	Синтезированная шихта		Спеченный образец	
	Фазовый состав	Соотношение фаз	Фазовый состав	Соотношение фаз
700 (873)	$Mn_2O_3+CuMn_2O_4$	4,5	$Mn_3O_4+CuMn_2O_4$	4,6
600 (973)	То же	3	То же	2,8
750 (1023)	—«—	6	—«—	3,3
800 (1073)	—«—	4,5	—«—	5
850 (1123)	—«—	6,5	—«—	2,5
900 (1173)	$Mn_2O_3+Mn_3O_4+CuMn_2O_4$	3	—«—	5,1

Примечание: Mn_2O_3 — кубическая решетка; Mn_3O_4 — тетрагональная решетка; $CuMn_2O_4$ — кубическая шпинель.

Таблица 8.2. Характеристики спеченных изделий

Характеристика	Температура синтеза шихты, °С (К)					
	600 (873)	700 (973)	750 (1023)	800 (1073)	850 (1123)	900 (1173)
Пористость, %	30	19	24	16	15	18
$K_{ус}$	1,21	1,21	1,22	1,20	1,15	1,15
R, Ом	475	250	420	475	415	460
Выход годных, %	76	77	67	80	75	79

и воспроизводимость электрических свойств терморезисторов. Результаты рентгеновских, дифференциально-термических и микроскопических исследований удовлетворительно совпадают.

Спеченные изделия показали разные характеристики и электрические параметры (табл. 8.2). Конкретные режимы предварительного синтеза шихты зависят от химического состава и свойств исходных компонентов и существенно влияют на качественные показатели терморезисторов.

Распыление спиртовых суспензий. В технологии некоторых полупроводниковых резисторов переработка шихт исходных компонентов производится в этиловом спирте (см. § 1.4). Это относится к термисторам системы Mg—Ti—O и объемным резисторам сильноточных схем с токопроводящими композициями (ТПК) на основе алундового порошка, боросвинцового силиката и сажи. Операции смешения и измельчения шихт исходных компонентов (иногда с добавками ПВС) проводят в виде спиртовых суспензий в течение 24 ч и более. Удаляется этиловый спирт из суспензий обычно в специальных термостатах на поддонах при $T = 150—200$ °С (423—473 К) в течение 2 ч. Неподвижное состояние полуфабриката во время сушки в значительной степени нивелирует достигнутую при помоле гомогенность, так как происходит расслоение компонентов, особенно трудносмачиваемой сажи. Высушенный материал — это растрескавшийся конгломерат, из которого просеиванием через металлические сита приготавливают пресс-порошки. Получаемые гранулы представляют собой рыхлые образования неопределенной формы с сильно развитой поверхностью и плохими технологическими свойствами.

Применение распылительной сушки в такой технологии дает существенный эффект. Мгновенное удаление спирта из распыленных капель суспензий и получение гранул с округлой формой улучшают технологичность материала. Сохраняется высокая гомогенность шихты, достигнутая при длительном измельчении, получаемые пресс-порошки приобретают лучшую сыпучесть и прессуемость. При распылительной сушке спиртовых суспензий есть одна принципиальная особенность — удельная теплота испарения этилового спирта в 2,6 раза меньше, чем у воды (205 и 539,4 кДж/кг соответственно). Это позволяет спирту в распыленном состоянии довольно интенсивно испаряться при комнатной температуре. Поэтому сушильные камеры можно изготавливать не из дорогостоящих сталей, а из полимерной пленки (конструкция может быть складной и быстроубирающейся). Прозрачность пленки позволяет визуально наблюдать за процессом. Если правильно выбрать диаметр и высоту камеры, которые обеспечат превращение капли суспензии в твердую гранулу, то такие установки могут устойчиво работать по противотоку и прямотоку. Стабильность распылительной сушки можно поддерживать также соответствующим подбором факела распыла. Одна-

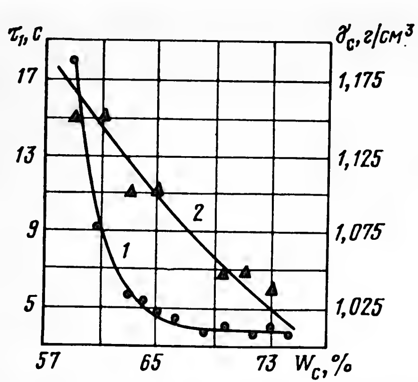


Рис. 8.3. Зависимость текучести и плотности суспензий от концентрации этилового спирта

ко эффективным может быть и небольшой подогрев воздуха в сушильной камере, до $T \approx 40$ °С (313 К).

Для распыления следует применять пневматические форсунки при давлении сжатого воздуха 0,1—0,2 МПа. В случае распыления при $T = 18$ °С (291 К) внутри камеры температура понижается на 2—4 °С (К). Корневой угол факела распыла, определяющий диаметр сушильной камеры, составляет 0,35—0,44 рад. Необходимая высота цилиндрической части камеры для расходов суспензии 15—20 л/ч в зависимости от схемы распыления составляет 2-3 м. Характеристики суспензий в зависимости от спиртосодержания показаны на рис. 8.3, где *1* — τ_1; *2* — γ_c.

Пресс-порошки, полученные распылением спиртовых суспензий, обладают значительно лучшими характеристиками, чем при изготовлении с помощью просеивания (табл. 8.3).

Таблица 8.3. Сравнительные характеристики пресс-порошков и прессованных изделий (Mg—Ti-термисторы)

Способ получения	Схема распыления	Пресс-порошок							Прессованные изделия	
		$\gamma_{пп}$, г/см³	C, г/с	$K_{пл}$	W, %	Гранулометрия, %			$\gamma_{пр}$, г/см³	Механическая прочность, %
						63 мкм	65—160 мкм	160 мкм		
Распылительная сушка	Снизу	0,44	4,25	0,917	4	23,8	43	34,2	1,92	0,7
	Сверху	0,49	—	0,938	4	19,5	49	31,5	1,88	3,5
Просеивание	—	0,24	—	0,859	1,54	3	22	75	1,63	0,8

Округлая форма гранул придает пресс-порошкам сыпучесть (при просеивании сыпучести нет по методике в гл. 5); насыпная масса возрастает в 1,8 раза, что указывает на более высокую плотность гранул; существенно увеличивается пластичность и однородность гранулометрического состава. Благодаря этим преимуществам при прессовании плотность заготовок возрастает на 15—18 %. В результате лучших условий для протекания диффузионных процессов при спекании температура его может быть снижена. Аналогичные результаты получены и для ТПК объемных резисторов.

Основное применение ферриты с ППГ нашли в качестве сердечников матриц запоминающих устройств (ЗУ) ЭВМ и счетно-решающих систем (H_c=96—296 А/м), а также для логических коммутационных устройств (H_c<96 А/м) и импульсных быстродействующих переключателей (H_c>296 А/м). Такое назначение этих материалов обусловили *два устойчивых положения остаточной индукции* $+B_r$ *и* $-B_r$ на петле гистерезиса при высоком соотношении B_r/B_m [1, 4, 7].

В основе методов записи и считывания информации в ЗУ лежит процесс переключения ферритовых сердечников из одного магнитного положения $+B_r$ в другое $-B_r$ с помощью посылаемых электрических импульсов. Положительное значение остаточной индукции условно принято за 1, отрицательное — за 0. Ферритовые изделия изготавливаются в виде колец, трансфлюкторов, биаксов, многоотверстных пластин, слоистых композиций и др. Весьма ценным свойством ферритов с ППГ является то, что на их характеристики не влияют низкие атмосферные давления, повышенная влажность, нейтронные и γ-излучения, но эти материалы имеют невысокую термостабильность. Из-за изменения температурных характеристик может быть недозапись информации или ложное считывание. Это усугубляется саморазогревом сердечников и управляющих обмоток, которые также снижают надежность устройств. Значение H_c должно быть минимальным для снижения потребляемой энергии. В то же время с учетом требований быстродействия и обратно пропорциональной зависимости времени перемагничивания сердечника от напряженности внешнего поля коэрцитивная сила должна быть достаточно высокой. В этих условиях для сохранения управляющих токов на уровне 1 А обычно стремятся уменьшить размеры сердечников с ППГ при одновременном повышении H_c, так как процессы перемагничивания зависят от массы сердечников. Одновременно повышается плотность записи и объем информации, реализуется проблема микроминиатюризации устройств.

Для оценки электромагнитных параметров ферритов для ЗУ ЭВМ принято три группы характеристик — статические, импульсные и динамические. *Статические характеристики* — это коэффициенты прямоугольности и квадратности петли гистерезиса, поле трогания, разрушенные и неразрушенные нули и единицы, коэффициент термостабильности ТКH_c. *К импульсным характеристикам* относятся амплитуда сигналов разрушенной и неразрушенной единицы (нуля), время нарастания максимума и коэффициент устойчивости сигнала. Примерами *динамических характеристик* являются коэффициент переключения, напряженность поля старта, некоторые функциональные зависимости магнитных показателей. Ферриты с ППГ имеют высокое $\rho \geqslant 10^6$ Ом·см и могут работать с малыми потерями в ВЧ-диапазоне. Промышленное значение имеют материалы с прямоугольностью не менее 0,9.

Для ферритов с ППГ необходимо, чтобы в исходном материале была высокая *магнитно-кристаллическая анизотропия* и *концентрация локальных неоднородностей* и *искажений кристаллической решетки,* определяющих специфический характер перемещения граничных слоев доменов. Высокая усадка феррита при спекании (более 8—10 %) позволяет достичь определенной степени сжатия материала, вызывающего внутренние напряжения. Все это повышает прямоугольность петли гистерезиса. Ферриты с такими свойствами могут быть получены только в композициях, содержащих по крайней мере один из следующих ионов: Mn, Li, Cu, Co и др.

Промышленное распространение получили две химические системы ферритов со структурой шпинели: Mg—Mn и Li—Na. Каждая система имеет свой принцип маркировки: феррит 2,1ВТ относится к системе Mg—Mn, имеет $H_c=168$ А/м (2,1 э) и предназначен для вычислительной техники (ВТ); феррит 103П относится к Li—Na первого (1) базового химического состава, третьей (03) модификации по легирующим добавкам, с прямоугольной (П) петлей гистерезиса. Разработка системы Li—Na обусловлена лучшей (в три раза) ее термостабильностью (0,15—0,25 %) на 1 °С (К) по сравнению 0,6 % для системы Mg—Mn обеспечивает $H_c=12{,}8$—320 А/м (0,16—4 э), а Li—Na — 80—8000 А/м (1—10 э). При этом верхний предел достигается мелкозернистой структурой, а нижний — ее анизотропией.

Ферритообразующие системы с ППГ. Свойства простых систем на основе оксидов Fe и Mn были рассмотрены в гл. 6. В систему Mg—Mn кроме этих оксидов входит MgO, вносящий определенные изменения в структуру материала. Высокая прямоугольность петли гистерезиса объясняется наличием ионов Mn^{3+} и достигается режимами спекания и, как правило, недостатком ионов Fe^{3+}. Лучшими свойствами обладают составы ферритов, для которых характерен недостаток Fe^{3+} и избыток двухвалентных металлов Mg и Mn по отношению к стехиометрическому составу. При таких соотношениях исходных компонентов в структуре феррита могут образовываться разнообразные продукты синтеза ($Mn^{2+}Fe_2^{3+}O_4$; $Mg^{2+}Fe_2^{3+}O_4$; $Mn^{2+}Mn_2^{3+}O_4$; $Mg^{2+}Mn_2^{3+}O_4$), которые зависят не только от состава, но и от технологических режимов изготовления. В системах Mg—Mn при $T>1200$ °С (1473 К) оксиды Mn переходят в *наиболее стабильную кристаллическую модификацию* Mn_3O_4, которая может образовывать со многими простыми ферритами *сложные твердые растворы шпинельного типа* с тетрагональными искажениями. В ферритах с высоким содержанием MgO и большим избытком Mn относительно Fe может происходить выделение второй фазы. Фиксировать Mn^{2+} и Mg^{2+} в определенных положениях кристаллической решетки можно быстрым охлаждением после выдержки при температуре спекания.

Феррит $LiFe_5O_8$ обладает одной важной особенностью — в окта- и тетраэдрических позициях его решетки расположены два

разных иона Li^+ и F^{3+}, валентность которых отличается на две единицы. В этом случае вещества способны к упорядочению структуры, приводящему к увеличению кристаллической анизотропии. Моноферрит Li обладает относительно низкой прямоугольностью петли гистерезиса, но ее можно увеличить за счет роста зерна (>2 мкм) при минимальном разбросе размеров отдельных зерен, а также введением легирующих добавок. В ферритах Li область однородной шпинели устойчива в широком интервале концентраций и парциальных давлений кислорода в газовой среде, но термостабильность Li шпинели определяется значением P_{O_2} при охлаждении. Добавки Na_2O к моноферриту Li, полностью растворяясь в кристаллической решетке, изменяют концентрацию вакансий в октаэдрической подрешетке и интенсифицируют процесс спекания, способствуют получению плотной и однородной структуры при более низкой температуре. В этот феррит вводят добавки Mn и других металлов. Дефекты нестехиометрической природы повышают прямоугольность петли, однако в этих условиях нежелательно выделение второй фазы. Охлаждение после спекания при этом играет важную роль.

В системе Fe—Na—O образуется три вида соединений: *ортоферрит* $NaFeO_2$; фаза переменного состава $x \cdot Na_2O \cdot Fe_2O_3$; моноклинный феррит $Na_3Fe_5O_9$. При разных условиях синтеза могут образовываться и другие соединения. При повышении температуры выше 500 °С (773 К) *феррит* Na со структурой шпинели $Na_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ термически не стабилен, стабилизируется в твердых растворах с другими шпинелями, например литиевой ($Li_{0,5-x}Na_xFe_{2,5}O_{4+\gamma}$), который нашел основное применение в промышленности.

Особенности промышленной технологии (см. рис. 8.2). Схема технологического процесса Mg—Mn-ферритов была разработана и реализована в производстве первой, на ее базе создавались другие технологические процессы, например для полупроводниковых терморезисторов. Для данных ферритов при составлении шихты используют исходные компоненты: Fe_2O_3; MgO; $MnCO_3$. В суспензии такого состава наиболее ощутимо проявляется *процесс тиксотропного упрочнения* (гл. 2), для предотвращения которого вводится 0,5—0,8 % лимонной кислоты. В отличие от других технологических процессов здесь в состав суспензии шихты вводится 3—5 % ПВС 10 %-ной концентрации. Это придает гранулам повышенную механическую прочность из-за связующей способности ПВС и его дегидратации в поверхностных слоях гранул при сушке. Явление термического удара при этом положительно, поэтому целесообразно повышать температуру сушки на выходе до 150—180 °С (423—453 К) и более. Упрочненные гранулы меньше истираются и не разрушаются при обжиге в динамическом состоянии, уменьшают образование пыли и способствуют сохранению заданного химического состава. Суспензию с $\gamma_c = 1,8$—2,1 г/см³ приготавливают в атритторе в соотношении Ш:М=4:1.

Распылительную сушку осуществляют в СГУ объемом 2 м³ с

пневматическим распылом при температурах на входе 400 (673) ±50, на выходе 170 (443) ±30 °С (К). Расход суспензии составляет до 20 л/ч, давление распыления 0,08—0,2 МПа. Насыпная масса гранулированной шихты находится в пределах 1,05—1,2 г/см³ и количество гранул с размерами 50—250 мкм составляет не менее 90 %. Предварительный обжиг шихты производится во вращающихся печах при T=750—1000 °С (1023—1273 К) 40—60 мин в зависимости от химического состава шихты и требуемой ее степени ферритизации σ_s=(35—55)·10⁻⁷ Тл·м³/кг. При распылительной сушке для получения пресс-порошков состав суспензий следующий: W=32—40 %; ПВС 1—1,5 %; глицерин 0,2—0,5 %; этиловый спирт 0,05 %. В некоторые марки ферритов вводят добавки оксидов висмута и ванадия (для обеспечения жидкофазного спекания) на операции приготовления суспензий. Соотношение шаров и массы в атритторе составляет 10:1, время помола — 2 ч, плотность суспензии 1,8—2,25 г/см³ для разных марок феррита, но если марка одна для разных партий, разница в плотности не должна превышать 0,1—0,15 г/см³. Режимы распылительной сушки суспензий при приготовлении пресс-порошков принципиально не отличаются от шихты, но для улучшения технологичности материалов при последующем прессовании температуры сушки должны быть меньше и составлять на входе 200—380 (473—653), на выходе 95—115 °С (368—388 К). Тогда характеристики пресс-порошков: $\gamma_{пл}$=1,25—1,35 г/см³; α=24—27°; W=0,15—0,4 %; основная масса гранул — от 50 до 260 мкм.

Особенность изделий из ферритов с ППГ — небольшие геометрические размеры. Диаметры сердечников в большинстве не превышают 1—1,5 мм, а толщина стенок находится в пределах 0,1—0,2 мм. Электромагнитные параметры изделий зависят от химического состава, гомогенности и структурно-фазового состава, массы перемагничиваемого материала и, следовательно, от таких характеристик сердечников, как плотность, однородность, точность геометрических размеров, отсутствие внешних дефектов. Это определяет жесткие требования к операции прессования заготовок. Распылительная сушка суспензий позволяет получить высококачественные пресс-порошки, для улучшения технологичности которых применяют *рассев гранул* для удаления из общей массы пыльных фракций менее 50 мкм. Целесообразно отбирать гранулы определенных размеров для сердечников разных размеров. Для прессования применяют высокопроизводительные пресс-автоматы или роторные с многоместными пресс-формами. Удельные давления прессования составляют 200—400 МПа. Плотность прессованных изделий 2,7—3 г/см³.

В технической документации определены жесткие допуски на размеры изделий ±(0,02—0,05) мм с учетом усадки при спекании. В этих условиях допуски на размеры прессованных изделий должны быть не более 0,01—0,02 мм.

Стабильность физико-химических характеристик пресс-порошков, полученных методом распылительной сушки, позволяет по-

лучать при прессовке детали с минимальными отклонениями по высоте (диаметр определяется пресс-формой). При допуске ±0,02 получают ±0,01 мм. Аналогичная картина наблюдается и после спекания; допуск ±(0,04—0,06) уменьшен до ±0,02 мм. Это повышает качество продукции и уменьшает процент брака по геометрическим размерам. Повышение плотности отпрессованных заготовок приводит к уменьшению $K_{ус}$ при спекании. Хотя это и положительное явление, но приводит к непригодности старой пресс-оснастки. Требуется корректировка размеров и изготовление новых пресс-форм, с коэффициентом усадки на 1,5—3 % меньше.

Спекание ферритовых изделий производят при 1240—1350 °C (1513—1623 К) с закалкой на воздухе или медленным охлаждением в вакууме. При нагреве применяют скорости до 300 °C (К)/ч, ограничением которых служит трещинообразование изделий и муфеля печи. Снижение температуры до 1050 °C (1323 К) производят со скоростью 100—200 °C (К)/ч, затем делают закалку в сжатом воздухе. При вакуумном охлаждении с 1050 °C (1323 К) скорость составляет 100—150 °C (К)/ч, давление в печи доводят до 0,1—0,05 Па при 200 °C (473 К).

Технология спекания затрудняется с усложнением формы изделий, так как возрастает концентрация внутренних напряжений, ведущих к трещинообразованию. Поэтому нежелательна и закалка сердечников. Сравнение различных условий спекания показывает незначительную разницу между электромагнитными параметрами изделий при охлаждении на воздухе с закалкой и при медленном охлаждении в защитной атмосфере. При медленном охлаждении на воздухе сердечники не будут иметь прямоугольной петли гистерезиса. Охлаждение в вакууме позволяет регулировать парциальное давление кислорода, а это приводит к повышению однородности параметров изделий.

В технологии литийсодержащих ферритов в качестве исходного компонента берут Li_2CO_3. Это летучее и частично растворимое соединение, поэтому возможны его потери при мокром помоле, поэтому вводят избыток соли по отношению к стехиометрии 1—1,15 моля на 5 молей оксида железа. Спекание изделий проводят при 1100—1250 °C (1373—1523 К) в платиновых лодочках и окислительной среде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разнообразные методы и процессы керамической технологии при получении шихт исходных компонентов и предварительно синтезированных композиций, формовании и спекании изделий скрывают в себе еще немалые возможности и резервы для повышения уровня производства и создания новых композиций материалов. Перспективным направлением является производство радиоэлектронной аппаратуры на базе многослойных керамических плат с чередующимися слоями проводниковых и изоляционных композиций [54].

Технико-экономические показатели производства, качество продукции зависят прежде всего от совершенства применяемого оборудования, глубины исследования и разработки соответствующих технологических процессов. На первый план выходят вопросы комплексной автоматизации и электронизации производства. Это предопределяет создание системной технологии проектирования, включающей в себя взаимосвязанные разработки оборудования, оснастки, средств контроля, технологии производства изделий с моделированием основных параметров и режимов процессов и оптимизацией. При этом цикл исследование — производство должен непрерывно сокращаться.

Главный путь решения проблем производства керамических РЭМ — разработка научно-технических основ управления технологическими процессами. Установление закономерностей и взаимосвязей в технологии керамических РЭМ должно реализовываться отдельными этапами по схеме: технологические режимы — свойства — микроструктура — электромагнитные параметры. Основными направлениями совершенствования технологии могли бы быть следующие:

1. Использование в промышленном производстве различных методов, приборов и аппаратуры для оценки важнейших технологических характеристик материалов и полуфабрикатов по операциям производственного цикла. Для этого должны применяться адсорбционные, микроскопические, электронно-микроскопические, дифференциально-термические, химические, рентгенофазовые, спектральные, хроматографические, кондуктометрические, магнитные и другие методы анализа, которые необходимо приближать к производству и вносить в технологическую документацию. В ряде случаев для таких анализов требуется разработка или модернизация соответствующих методик.

Характеристики, подлежащие контролю:

для порошков — реакционная способность, дисперсность (величина и форма частиц, удельная поверхность на приборах с высокой разрешающей способностью), эндо-, экзотермические эффекты и изменение массы по ДТА, полный фазовый состав после предварительного обжига. Особого внимания заслуживают методы оценки порошков по значению удельной поверхностной энергии;

для формовочных масс (пресс-порошки, шликеры, пасты) — показатели прессуемости, уплотняемости и формуемости, плотность (насыпная масса), реологические характеристики, стабильность свойств и т. п.;

для отформованных полуфабрикатов — плотность, относительная пористость, однородность их распределения, содержание жидкой фазы, механическая прочность и др.;

для спеченных изделий — плотность, пористость и ее виды, химический и фазовый состав с определением валентности компонентов и кислородного баланса, совершенство (дефектность) кристаллического строения. Особого внимания заслуживает анализ

микроструктуры — размеры и формы зерен и пор, степень их разнородности, текстурованности, характер распределения, состояние границ. Для каждой химической системы и вида материалов необходимо обоснованно выбирать свои специфические показатели, критерии их оценки и граничные значения.

2. Установление взаимосвязей качественных характеристик материалов и полуфабрикатов с технологическими режимами с учетом предыдущих и последующих операций. Весьма важный для технологии является взаимосвязь: свойства порошков — характеристики структур масс для формования — показатели отформованных заготовок—структура спеченных изделий. Пристального внимания заслуживает взаимосвязь микроструктуры с электромагнитными параметрами изделий. На микроструктуру можно активно влиять не только режимами спекания, но и регулированием свойств материалов на предыдущих операциях (измельчение, предварительный обжиг, формование). Назрела необходимость тщательно изучить рекристаллизационные процессы в керамических РЭМ и разработать специальные режимы для реализации собирательной стадии рекристаллизации и предотвращения вторичной. Актуально также изучение процессов структурообразования при спекании керамических и металлизационных слоев. При изучении взаимосвязей свойств РЭМ с технологическими факторами при изготовлении определенную роль играет сбор и обработка статистических данных в производстве. Это позволит разработать для конкретных материалов математические модели процессов, которые могут стать основой для реализации фрагментов АСУ ТП в производстве керамических РЭМ.

3. Широкое применение в производстве керамических РЭМ ПАВ различного функционального назначения (диспергаторы, понизители вязкости, стабилизаторы, пеногасители, пластификаторы, смазки, растворители и др.). Вводя малые добавки указанных веществ, можно интенсифицировать отдельные операции технологии, улучшить технологичность материалов и уровень электромагнитных параметров изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Левин Б. Е., Третьяков Ю. Д., Летюк Л. М.** Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. — М.: Металлургия, 1979. — 472 с.
2. **Окадзаки К.** Технология керамических диэлектриков: Пер. с япон. / Под ред. М. М. Багачихина и Л. Р. Зайонца. — М.: Энергия, 1976. — 336 с.
3. **Шефтель И. Т.** Терморезисторы. — М.: Наука, 1973. — 416 с.
4. **Пасынков В. В., Сорокин В. С.** Материалы электронной техники. — М.: Высшая школа, 1986. — 368 с.
5. **Моряков О. С.** Производство корпусов полупроводниковых приборов. — М.: Высшая школа, 1985. — 159 с.
6. **Ребиндер П. А.** Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика // Избранные труды. — М.: Наука, 1979. — Т. 2. — 382 с.
7. **Злобин В. А., Муромкина Т. С., Поспелов П. В.** Изделия из ферритов и магнитодиэлектриков: Справочник / Под. ред. Н. Д. Горбунова и Г. А. Матвеева. — М.: Сов. радио, 1972. — 240 с.
8. **Михайлова М. М., Филлипов В. В., Муслаков В. П.** Магнитно-мягкие ферриты для радиоэлектронной аппаратуры: Справочник / Под ред. А. Е. Оборонко. — М.: Радио и связь, 1983. — 200 с.
9. **Тернауэр Х.** Процессы керамического производства: Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1980. — 460 с.
10. **Поляков А. А., Круглицкий Н. Н.** Распылительная сушка в технологии радиоэлектронных материалов. — М.: Радио и связь, 1982, — 72 с.
11. **Летюк Л. М., Журавлев Г. И.** Химия и технология ферритов. — Л.: Химия, 1983. — 256 с.
12. **Рабкин Л. И., Соскин Л. А., Эпштейн Б. Ш.** Ферриты. — Л.: Энергия, 1968. — 384 с.
13. **Шольц Н. Н., Пискарев К. А.** Ферриты для радиочастот. — Л.: Энергия, 1968. — 256 с.
14. **Журавлев Г. И.** Химия и технология ферритов. — Л.: Химия, 1970. — 192 с.
15. **Белопольский М. С.** Сушка керамических суспензий в распылительных сушилках. — М.: Стройиздат, 1972. — 120 с.
16. **Гегузин Я. И.** Физика спекания. — М.: Наука, 1984. — 312 с.
17. **Ребиндер П. А.** Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия // Избранные труды. — М.: Наука, 1978. — Т. 1. — 368 с.
18. **Круглицкий Н. Н.** Основы физико-химической механики. — Киев: Вища школа, 1976. — Ч. 2. — 208 с.
19. **Технология** производства электроизоляционных материалов и изделий / О. В. Бобылев, Н. В. Никулин, П. В. Русаков и др. — М.: Энергия, 1977. — 432 с.
20. **Технология** электрокерамики / Г. Н. Масленникова, Ф. Я. Харитонов, Н. С. Костюков и др.; Под. ред. Г. Н. Масленниковой. — М.: Энергия, 1974. — 224 с.
21. **Августинник А. И.** Керамика. — Л.: Стройиздат, 1975. — 592 с.
22. **Химическая технология** керамики и огнеупоров / Под ред. П. П. Будникова. — М.: Стройиздат, 1972. — 552 с.
23. **Стрелов К. К., Мамыкин П. С.** Технология огнеупоров. — М.: Металлургия, 1978. — 376 с.
24. **Андрианов Н. Т., Лукин Е. С.** Термическое старение керамики. — М.: Металлургия, 1979. — 100 с.
25. **Стрелов К. К.** Структура и свойства огнеупоров. — М.: Металлургия, 1972. — 216 с.
26. **Абрамзон А. А.** Поверхностно-активные вещества, свойства и применение. — Л.: Химия, 1981. — 304 с.
27. **Поверхностные** явления и поверхностно-активные вещества: Справочник / Под ред. А. А. Абрамзона и Е. Д. Щукина. — Л.: Химия, 1984. — 392 с.
28. **Галшерс Л.** Химические средства в быту и промышленности: Пер. с англ. — М.: Химия, 1969. — 280 с.
29. **Брагинский Г. И., Тимофеев Е. Н.** Технология магнитных лент. — Л.: Химия, 1974. — 352 с.

30. **Тиниус К.** Пластификаторы: Пер. с нем. — М.—Л.: Химия, 1969. — 400 с.
31. **Гребенкова В. Г.** Объемные резисторы. — Киев: Наукова думка, 1976. — 250 с.
32. **Добровольский А. Г.** Шликерное литье. — М.: Металлургия, 1977. — 160 с.
33. **Яминский В. В., Пчелин В. В.** Коагуляционные контакты в дисперсных системах. — М.: Химия, 1982. — 184 с.
34. **Дерягин Б. В., Чураев Н. В.** Смачивающие пленки. — М.: Наука, 1984 — 160 с.
35. **Козлов П. В., Папков С. П.** Физико-химические основы пластификации полимеров. — М.: Химия, 1982. — 224 с.
36. **Нечипоренко С. П.** О формировании керамических изделий в ленточных прессах. — Киев: Наукова думка, 1971. — 190 с.
37. **Нелидов В. А., Данилова В. А., Лабутина М. Н.** Об измерении удельной поверхности порошков окислов металлов // Порошковая металлургия. — 1971. — № 10. — С. 1—8.
38. **Практикум** по технологии керамики и огнеупоров / Под ред. Д. М. Полубояринова и Р. Я. Попильского. — М.: Стройиздат, 1972. — 300 с.
39. **Сиденко П. М.** Измельчение в химической промышленности. — М.: Химия, 1968. — 382 с.
40. **Палатник Л. С., Сорокин В. С.,** Материаловедение в микроэлектронике. — М.: Энергия, 1978. — 280 с.
41. **Салтыков С. А.** Стереометрическая металлография. — М.: Металлургия, 1976. — 272 с.
42. **Уэндланд У.** Термические методы анализа: Пер. с япон. / Под ред. В. А. Степанова и В. Л. Берштейна. — М.: Мир, 1978. — 526 с.
43. **Кипарисов С. С., Лебенсон Г. А.** Порошковая металлургия. — М.: Металлургия. 1980. — 495 с.
44. **Горелик С. С., Бабич Э. А., Летюк Л. М.** Формирование микроструктуры и свойств ферритов в процессе рекристаллизации. — М.: Металлургия, 1984. — 111 с.
45. **Крутогин Д. Г., Покусин Д. Н.** Применение ферритовых элементов. — М.: МИСиС, 1981. — 74 с.
46. **Преображенский А. А., Бишард Е. Г.** Магнитные материалы и элементы. — М.: Высшая школа, 1986. — 352 с.
47. **Бальшин М. Ю.** Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокон. — М.: Металлургия, 1972. — 340 с.
48. **Гегузин Я. Е.** Почему и как исчезает пустота. — М.: Наука, 1982. — 192 с.
49. **Батыгин В. Н., Метелкин М. И., Решетников А. М.** Вакуумно-плотная керамика и ее спаи с металлами. /Под ред. Н. Д. Девяткина. — М.: Энергия, 1973. — 410 с.
50. **Теория** и практика выращивания монокристаллов: Пер. с англ. / Под ред. Д. Е. Темкина, Е. И. Чивергизова. — М.: Металлургия, 1968. — 584 с.
51. **Спеченные** материалы для электротехники и электроники: Справочник / Под ред. Г. Г. Гнесина. — М.: Металлургия, 1981. — 334 с.
52. **Белинская Г. В., Выдрик Г. Л.** Технология электровакуумной и радиотехнической керамики. — М.: Энергия, 1977. — 336 с.
53. **Моряков О. С., Буганина Т. М.** Пленки и ленты в производстве корпусов полупроводниковых приборов. — М.: Высшая школа, 1982. — 72 с.
54. **Справочник** конструктора РЭА. Компоненты, механизмы, надежность / Под ред. Р. Г. Варламова. — М.: Радио и связь, 1985. — 384 с.
55. **Мартюшов К. И., Зайцев Ю. В.** Технология производства резисторов. — М.: Высшая школа, 1972. — 312 с.
56. **Правила** техники безопасности и производственной санитарии в электронной промышленности. — М.: Энергия, 1973. — 536 с.
57. **Керамика** и ее спаи с металлом в технике / В. А. Преснов, М. П. Любимов; Под ред. В. А. Преснова и Н. А. Иофиса. — М.: Атомиздат, 1969. — 232 с.
58. **А. с. 423181 СССР.** Способ получения шихты для ферритов / А. А. Поляков, А. П. Рыжиков, А. В. Степанов. Опубл. 1974, Бюл. № 12.
59. **А. с. 697464 СССР.** Жидкая смазка для керамических пресс-порошков / Б. В. Макаров, А. П. Пастухов. Опубл. 1979, Бюл. № 40.

ОГЛАВЛЕНИЕ